

PAT-NO: JP02001163321A  
DOCUMENT- JP 2001163321 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: FUEL CONTAINER WITH EXCELLENT GASOLINE BARRIER  
PROPERTY

PUBN-DATE: June 19, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
DOHATA, YOSHIZO	N/A
HAYASHI, NAHOTOSHI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KURARAY CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11316841

APPL-DATE: November 8, 1999

PRIORITY-DATA: 11278194 (September 30, 1999)

INT-CL (IPC): B65D001/40

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel container with high gasoline barrier property.

SOLUTION: The co-extrusion blow molded fuel container including a layer made of a barrier resin A and an internal layer made of a thermoplastic resin B other than A has a pinch-off portion coated with a barrier material C. Alternatively, a cross section of an opening provided on a barrel of the fuel container including a layer made of the barrier resin A and an internal layer made of a thermoplastic resin B other than A is coated with the barrier material C.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel container which has high gasoline barrier property.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a container for saving hydrocarbon, for example, gasoline, the co-extrusion blow molding container made from a plastic is used suitably in recent years, and an automotive fuel tank is mentioned as the example. As a plastic, polyethylene (especially super-high-density polyethylene) is expected in respect of economical efficiency, molding workability, a mechanical strength, etc. However, as for the fuel tank made from polyethylene, having the fault that the gas or fluid of gasoline saved vaporizes easily in the atmosphere through the wall of polyethylene of a container is known.

[0003] Then, in order to cancel this fault, halogen gas (fluoride, chlorine, bromine) or sulfur trioxide ( $\text{SO}_3$ ) is blown into the container made from polyethylene at a container, and the method of halogenating or sulfonating a container internal surface is indicated. The method of multilayering polyamide resin and polyethylene resin is indicated (JP,6-134947,A, USP5441781). How to multilayer ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH) resin and polyethylene resin is also known (USP5849376, EP759359). In order to raise gasoline barrier property, the multilayer fuel tank which made the barrier layer inner layer slippage is also known (JP,9-29904,A, EP742096).

[0004] However, in the fuel container manufactured by the above-mentioned method, control of gasoline transmission quantity cannot be said to be a perfect thing, but a method of reducing transmission quantity more for amount-of-consumption saving of gasoline, highly-efficientizing, and earth environment protection is desired in recent years.

[0005] An automotive fuel tank is mentioned as a suitable mode of the above-mentioned fuel container. An automotive fuel tank must generally be connected with a fill opening, an engine, a canister, etc. through piping. For this reason, in order to connect a tank and various piping, an opening is provided in the drum section of a tank body, and it equips with the required accessories for fuel containers for joining various piping to a tank (connector for fuel tanks, etc.) in many cases. Conventionally, most is a product made from high density polyethylene, and, as for these required accessories for fuel containers, transmission quantity of the fuel from the required accessories for fuel containers was not made into the problem until now.

[0006] However, the level with which control of the fuel transmission quantity from a fuel container is demanded is increasing steadily in recent years. Then, this invention persons performed detailed examination aiming at reduction of the transmission quantity of the fuel in

the mounting section of the required accessories for fuel containers.

[0007]As a result, this invention persons developed the required accessories for fuel tanks which consist of a resin composition containing EVOH (Japanese Patent Application No. No. 172151 [ 11 to ], Japanese Patent Application No. No. 172152 [ 11 to ]), and attained drastic reduction of the fuel transmission quantity from the required accessories for fuel containers.

[0008]However, the gasoline barrier property which the resin composition containing EVOH has, The improvement effect of the gasoline barrier property actually obtained from the former to the improvement effect of the gasoline barrier property calculatively called for in consideration of the difference of the gasoline barrier property which the high density polyethylene used as a material of the required accessories for fuel containers has was smaller than the calculated value.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention provides the fuel container which has high gasoline barrier property.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In a fuel container which has a inner layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A), an aforementioned problem is solved with a co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C).

[0010]An aforementioned problem is solved also with a fuel container which covers with barrier materials (C) a cutting plane of an opening established in a drum section of a container which has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A).

[0011]In a fuel container in which an aforementioned problem has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and an opening is provided in a container drum part, A slot is established in an outside surface around an opening, and it is solved also with a fuel container characterized by coming to cover an inner surface of the slot concerned with barrier materials (C).

[0012]In a fuel container in which an aforementioned problem has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and an opening is provided in a container drum part, A slot is established in an outside surface around an opening, and it is solved also with a fuel container characterized by coming to fill up the slot concerned with barrier materials (C).

[0013]A fuel container of this invention covers a cutting plane of a layer which exists between the barrier property resin (A) layers which counter with a desirable embodiment with barrier materials (C) in a pinch off part.

[0014]Barrier materials (C) cover a cutting plane of a layer which exists outside a barrier layer among cutting planes of an opening established in a drum section in a desirable embodiment.

[0015]It comes to equip [ required accessories for fuel containers ] an opening by which a fuel container of this invention was provided in a drum section in a desirable embodiment.

[0016]A slot established in an outside surface around [ which was provided in a container drum part of a fuel container of this invention ] an opening is filled up with a desirable embodiment using required accessories for fuel containers which consist of barrier materials (C).

[0017]In a desirable embodiment, a slot established in an outside surface around [ which was provided in a container drum part of a fuel container of this invention ] an opening did not break off, and has surrounded an opening. Shape of a slot is circular still more suitably.

[0018]In a desirable embodiment, a tooth depth is 0.1 to 0.8 time the container drum part average total-layers thickness (T2). [ 0.2 or more-time / less than 1 time of sum total thickness (T1) of a layer which exists outside a layer which consists of barrier property resin (A) ] the embodiment also has a preferred tooth depth.

[0019]In a suitable embodiment, width of a slot is 0.01 to 5 times the container drum part average total-layers thickness (T2).

[0020]In a desirable embodiment, gasoline transmission quantity of barrier property resin (A) used by this invention is below  $100 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH).

[0021]As barrier property resin (A) used by this invention being chosen from a group which consists of polyvinyl alcohol system resin, polyamide, and aliphatic series polyketone in a desirable embodiment, it is a kind as it is few.

[0022]In the desirable embodiment, thermoplastics (B) which constitutes a inner layer is polyolefine, and fuel of this invention is with a density [ of 0.93 or more ] polyethylene suitably.

[0023]In a desirable embodiment, gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\* -65%RH) of barrier materials (C) used for this invention is 0.1 or less time of gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\* -65%RH) of thermoplastics (B).

[0024]In a desirable embodiment, gasoline transmission quantity of barrier materials (C) used for this invention is below  $400 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 20 \*\* -65%RH).

[0025]It is at least one sort as which barrier materials (C) used by this invention in the desirable embodiment are chosen from a group which consists of a metallic foil, an epoxy resin, polyvinylidene chloride resin, polyvinyl alcohol system resin polyamide system resin, polyester system resin, and a fluoro-resin.

[0026]In a suitable embodiment, a fuel container of this invention has an inside-and-outside layer which consists of thermoplastics (B) other than an interlayer who consists of barrier property resin (A), and (A).

[0027]It comes to laminate a layer which a fuel container of this invention becomes from barrier property resin (A), and a layer which consists of thermoplastics (B) other than (A) in a suitable embodiment via an adhesive resin layer.

[0028]In a suitable embodiment, a ratio (T1/T2) of sum total thickness (T1) of a layer and total layers thickness (T2) to which a fuel container of this invention exists in a container drum part outside a layer which consists of barrier property resin (A) is 45/100 or less.

[0029]

[Embodiment of the Invention]In the fuel container which has a inner layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), this invention relates to the co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C).

[0030]A fuel container is suitably fabricated by co-extrusion blow molding. In the manufacturing method of the plastic container by blow molding, Form parison by melting extrusion, pinch this parison with the blow molding public-funds type of a couple, \*\*\*\*\* which \*\*\*\* of parison is performed and opposes is made to weld, and it fabricates in the form of a container by expanding the parison to which \*\*\*\* was subsequently performed within said metallic mold. however -- an automotive fuel tank etc. are stuck by pressure by pinching parison with a metallic mold, when the size of a container becomes large, but \*\*\*\* does not carry out with a metallic mold -- container table \*\* -- a cutter etc. cut the portion which overflowed clitteringly in arbitrary height in many cases. The portion which the above made weld and was combined is a pinch off part, and the field which was shown above and which was cut by \*\*\*\*\* cutting plane or a cutter with the metallic mold is a cutting plane of a pinch off part. A pinch off part forms the tapered projected rim projected to the thickness direction of the container wall.

[0031]In order to give the heat sealing strength, the dynamic strength, and the outstanding gasoline barrier property of a pinch off part to the fuel container obtained by this co-extrusion blow molding, it is preferred to have a inner layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A). Although this fuel container had the outstanding gasoline barrier property with the gasoline barrier property which barrier property resin (A) has, the transmission quantity of the fuel from the fuel container actually fabricated was bigger than the calculated value computed from the gasoline barrier property which barrier property resin (A) has. Especially the penetration of the gasoline from this co-extrusion blow molding fuel container became clear [ a remarkable thing ] for the first time in the pinch off part of this container as a result of this invention person's detailed examination.

[0032]On the other hand, in the fuel container which has a inner layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), By using the co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C), it found out that the penetration of the fuel from the pinch off part of the fuel container to which its attention was not paid until now could be controlled very effectively.

[0033]This invention relates to the fuel container which covers with barrier materials (C) the cutting plane of an opening established in the drum section of the container which has an outer

layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A).

[0034]In the fuel container in which this invention has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and the opening is provided in the container drum part, A slot is established in the outside surface around an opening, and it is related with the fuel container characterized by coming to cover the inner surface of the slot concerned with barrier materials (C). In the fuel container in which this invention has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and the opening is provided in the container drum part, A slot is established in the outside surface around an opening, and it is related with the fuel container characterized by coming to fill up the slot concerned with barrier materials (C).

[0035]In order that this invention persons might control the fuel transmission quantity from a fuel container until now as above-mentioned, the required accessories for fuel containers which gave barrier property were proposed. However, when these required accessories for fuel containers were used, control of the perfect fuel penetration was not attained, but the room of improvement was still left behind. As a result of this invention persons' examining this phenomenon further wholeheartedly, the thermoplastics (B) which exists outside barrier property resin (A) of the cutting plane of the opening of the drum section of the main part of a fuel container where it was equipped with the required accessories for fuel containers was passed, and it became clear that the penetration of fuel has occurred (refer to drawing 1).

[0036]Until now, since it was generally made from high density polyethylene lacking in gasoline barrier property, about the penetration of the fuel from the cutting plane of an opening established in the drum section of the fuel container, it did not have at all regard [ required accessories / which are attached to the opening provided in the container drum part / for fuel containers ]. However, when control of very advanced fuel transmission quantity needs to be attained in the whole fuel container in the case of giving barrier property to the required accessories for fuel containers, etc. as a result of this invention persons' research. It becomes clear that it is necessary to control the penetration of the fuel from the cutting plane of an opening effectively, and it came to complete this invention wholeheartedly as a result of examination.

[0037]Namely, by using the fuel container which covers with barrier materials (C) the cutting plane of an opening established in the drum section of the container which has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), It becomes possible to control effectively the penetration of the fuel from the cutting plane of this opening, and the fuel container which was extremely excellent in gasoline barrier property can be provided now. In the fuel container which has an outer layer which

consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A) and in which the opening is provided in the container drum part, The fuel container characterized by establishing a slot in the outside surface around an opening, and coming to cover the inner surface of the slot concerned with barrier materials (C), And in the fuel container which has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A) and in which the opening is provided in the container drum part, The fuel container which was extremely excellent in gasoline barrier property can be provided now also by establishing a slot in the outside surface around an opening, and using the fuel container characterized by coming to fill up the slot concerned with barrier materials (C).

[0038]The barrier property resin (A) used for this invention is resin which has barrier property to the fuel with which the fuel container of this invention is filled up. (A) As for barrier property resin (A), since it is used for the multilayered container which makes the thermoplastics (B) of an except a inner layer and/or an outer layer, it is preferred that it is thermoplastics. As this barrier property resin (A), it is preferred that gasoline transmission quantity is below 100 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day (value measured by 40 \*\*65%RH). The maximum of gasoline transmission quantity is below 10 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day more suitably, It is below 1 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day still more suitably, is below 0.5 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day especially suitably, and is below 0.1 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day the optimal. The gasoline used for measurement of gasoline transmission quantity here is model gasoline mixed with the volume fraction of toluene/isooctane =1/1 called Ref.C. This invention demonstrates the effect which was excellent even if the fuel with which a fuel container is filled up was the alcoholic content gasoline containing alcohol, such as methanol, and what is called oxygenated gasoline, such as MTBE (methyl tertiary butyl ether) content gasoline.

[0039]The thing which is chosen from the group which consists of polyvinyl alcohol system resin, polyamide, and aliphatic series polyketone as barrier property resin (A) used for this invention and which use a kind at least is also preferred.

[0040]With polyvinyl alcohol system resin in this invention, it is obtained by saponifying a vinyl ester polymer or the copolymer of vinyl ester and other monomers, especially the copolymer of ethylene and vinyl ester using an alkali catalyst etc. Although vinyl acetate is raised as a typical thing as vinyl ester, other fatty acid vinyl ester (vinyl propionate, vinyl pivalate, etc.) can also be used.

[0041]The degree of saponification of the vinyl ester ingredient of polyvinyl alcohol system resin of this invention is not less than 90% suitably, is not less than 95% more suitably, and is not less than 99% still more suitably. There is a possibility that gasoline barrier property may become insufficient less than [ 90 mol % ] in the degree of saponification. Here, when polyvinyl



alcohol system resin consists of a compound of two or more kinds of polyvinyl alcohol system resin in which the degrees of saponification differ, let the average value computed from a compounding weight ratio be the degree of saponification. It can ask for the degree of saponification of this polyvinyl alcohol system resin by a nuclear magnetic resonance (NMR) method.

[0042]As polyvinyl alcohol system resin of this invention, melt molding is possible, and the GASUBARIA nature under high humidity is good, and a copolymer (EVOH) with the viewpoint of having the outstanding gasoline barrier property to ethylene is preferred.

[0043]As for the ethylene content of EVOH, it is preferred that it is [ 5-60 mol % ]. There is a possibility that the GASUBARIA nature under high humidity may fall and an ethylene content may get worse less than [ 5 mol % ] also in melt molding nature. the minimum of the ethylene content of EVOH is more than 10 mol % suitably -- more -- suitable -- more than 15 mol % -- it is more than 20 mol % the optimal. The maximum of an ethylene content is less than 55 mol % suitably, and is less than 50 mol % more suitably. When an ethylene content exceeds 60-mol %, there is a possibility that sufficient GASUBARIA nature may not be obtained. The degree of saponification of a vinyl ester ingredient can use not less than 99% of thing still more preferably not less than 90% more preferably not less than 85%. There is a possibility that gasoline barrier property and thermal stability may worsen in less than 85% in the degree of saponification of a vinyl ester ingredient. It can ask for the ethylene content and the degree of saponification of this EVOH by a nuclear magnetic resonance (NMR) method.

[0044]Here, when EVOH consists of a compound of two or more kinds of different EVOH(s) which are an ethylene content or the degree of saponification, let the average value computed from a compounding weight ratio be an ethylene content or the degree of saponification. However, when blending two kinds of EVOH(s), it is preferred that the difference of both ethylene content is less than 15 mol %, and the difference of the degree of saponification is 10% or less. In separating from these conditions, there is a possibility that the gasoline barrier property of a resin composition layer may be spoiled. From a viewpoint of obtaining good gasoline barrier property, the difference of an ethylene content is less than 10 mol % more suitably, and is less than 5 mol % still more suitably. From a viewpoint of obtaining good gasoline barrier property similarly, the difference of the degree of saponification is 7% or less more suitably, and is 5% or less still more suitably.

[0045]Copolymerization of a small amount of other monomers can also be carried out to polyvinyl alcohol system resin, especially EVOH in the range from which the purpose of this invention is not prevented. As an example of the monomer which can carry out copolymerization, propylene, 1-butene, isobutene, Alpha olefins, such as 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, and 1-octene; Itaconic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as methacrylic acid, acrylic acid, and a maleic anhydride, Vinylsilane system compound; unsaturation sulfonic acid

or its salt; alkyl thiols, such as the salt, its portion or perfect ester, its nitril, its amide, and its anhydride; vinyltrimetoxysilane; vinyl pyrrolidone is mentioned.

[0046]Especially, when it contains 0.0002-0.2 mol of vinyl silane compound % as a copolymer component in EVOH, the compatibility of melt viscosity with co-extrusion molding or base material resin at the time of carrying out coinjection molding is improved, and manufacture of a homogeneous Plastic solid is possible. Here, as a vinylsilane system compound, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) Silang, gamma-metacryloxy propyl methoxysilane, etc. are mentioned, for example. Especially, vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane are used suitably.

[0047]Also when EVOH contains a boron compound, it is effective at the point acquired by improving the melt viscosity of EVOH, thermal stability, and long-run nature, and stabilizing homogeneous co-extrusion or a coinjection-molding object. As a boron compound, boric acid, the ester of boric acid, borate salt, and boron hydride are mentioned here. As boric acid, specifically Boric acid, orthoboric acid, metaboric acid, Tetraboric acid etc. are mentioned, boric acid triethyl, trimethyl borate, etc. are mentioned as the ester of boric acid, and the alkali metal salt of the various above-mentioned boric acid, alkaline earth metal salt, a borax, etc. are mentioned as borate salt. Boric acid is preferred also in these compounds. 20-2000 ppm of content of a boron compound is 50-1000 ppm desirably in boron element conversion. EVOH by which the torque variation at the time of heat melting was controlled can be obtained because it is in this range. In less than 20 ppm, such an effect is small, if it exceeds 2000 ppm, it is easy to gel, and it may become poor [ a moldability ].

[0048]It is preferred from effective for an improvement of layer indirect arrival nature and compatibility to also make 5-5000 ppm of alkali metal salt contain by alkali metal conversion to EVOH of this invention. The more suitable content of alkali metal salt is 20-1000 ppm and further 30-750 ppm in alkali metal conversion. As an alkaline metal, lithium, sodium, potassium, etc. are raised and the aliphatic-carboxylic-acid salt of univalent metal, an aromatic-carboxylic-acid salt, phosphate, a metal complex, etc. are mentioned as alkali metal salt here. For example, the sodium salt of sodium acetate, potassium acetate, sodium phosphate, lithium phosphorate, sodium stearate, potassium stearate, and ethylenediaminetetraacetic acid, etc. are mentioned. Sodium acetate, potassium acetate, and sodium phosphate are especially preferred.

[0049]It is preferred to also make 10-500 ppm of phosphoric acid compounds contain by phosphoric acid root conversion to EVOH of this invention, and it can control coloring of a molded product and generating of gel BUTSU by adding a phosphoric acid compound in the suitable range. The above-mentioned improvement effect by addition of a phosphoric acid compound is remarkable especially at the time of long-run shaping using the resin composition pellet which consists of EVOH(s), and recovery of a molded product. Although various kinds of

acid, such as phosphoric acid and phosphorous acid, the salt of those, etc. are illustrated as a phosphoric acid compound, it is not limited to these. Although it may be contained in which form of the 1st phosphate, the 2nd phosphate, and the 3rd phosphate as an phosphate and the cationic species in particular are not limited, either, it is preferred that they are alkali metal salt and alkaline earth metal salt. It is preferred to add a phosphoric acid compound especially in the form of sodium dihydrogen phosphate, potassium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen-phosphate, and dibasic potassium phosphate.

[0050]In phosphoric acid root conversion, not less than 50 ppm of a minimum are preferred, the content of a phosphoric acid compound is not less than 70 ppm more preferably, and the maximum of 300 ppm or less is preferred, and is more preferred. [ of 200 ppm or less ] By containing the phosphoric acid compound of this range, there is less coloring and the resin composition pellet which consists of EVOH which is hard to gel can be obtained. When the content of a phosphoric acid compound is less than 10 ppm, there is a possibility that the coloring at the time of melt molding may become intense. When piling up a heat history especially, since the tendency is remarkable, there is a possibility that the molded product produced by fabricating this resin composition pellet may become recovery nature with a scarce thing. When the content of a phosphoric acid compound exceeds 500 ppm, there is a possibility of gel BUTSU of a molded product of becoming easy to generate.

[0051]the suitable melt flow rate (MFR) (based on JIS K7210 under 190 \*\* and 2160g load) of EVOH used for this invention -- 0.01-100g/10 minutes -- more -- suitable -- 0.05-50g/-- they are 0.1-10g/10 minutes still more suitably for 10 minutes.

[0052]A thermostabilizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, colorant, a filler, and other resin (polyamide, polyolefine, etc.) can also be blended to EVOH resin in the range which does not carry out the purpose of this invention in \*\* outside.

[0053]The polyamide used as barrier property resin (A) of this invention, Are an amide bond a polymer which it has and For example, PORIKA pro amide (nylon 6), Polyundecane amide (Nylon 11), poly lauryl lactam (Nylon 12), Polyhexamethylene adipamide (nylon 6, 6), the homopolymer like polyhexamethylene sebacamide (nylon 6, 12), Caprolactam / lauryl lactam copolymer (nylon 6/12), Caprolactam / aminoundecanoic acid polymer (nylon 6/11), Caprolactam / omega-aminononanoic acid polymer (nylon 6, 9), Caprolactam / hexamethylene dianmonium horse mackerel peat copolymer (nylon 6/6, 6), Caprolactam / hexamethylene dianmonium horse mackerel peat / hexamethylene dianmonium sebacate copolymer (nylon 6/6, 6/6, 12), Aromatic system nylon etc. which are a polymer of adipic acid and meta-xylylene diamine or a polymer of hexamethylenediamine, and m and para phthalic acid are mentioned. Such polyamide can also be used independently, respectively, and two or more sorts can also be mixed and used for it.

[0054]Also in such polyamide, nylon 6 is preferred from a viewpoint of gasoline barrier

property.

[0055]With the aliphatic series polyketone used as barrier property resin (A) of this invention. It is a carbon monoxide-ethylene system copolymer, and the thing which obtained them by carrying out copolymerization of carbon monoxide and the ethylene as a carbon monoxide-ethylenic copolymer or carbon monoxide, and ethylene are made into a subject, and what obtained them to it by carrying out copolymerization of the unsaturated compounds other than ethylene to this is mentioned. Here, as unsaturated compounds other than ethylene, with a carbon numbers of three or more alpha olefin, styrene, diene, vinyl ester, aliphatic series unsaturated carboxylic acid ester, etc. are raised. As a copolymer, although a random copolymer, an alternating copolymer, etc. are raised, the alternating copolymer in which crystallinity becomes high is preferred in respect of barrier property.

[0056]In an alternating copolymer, since the melting point falls, the direction where copolymerization by third components other than carbon monoxide or ethylene is given is preferred from a viewpoint of fusion stability. Although alpha olefin is raised as a suitable thing among the monomers by which copolymerization is carried out and propylene, butene-1, isobutene, the pentene- 1, 4-methylpentene- 1, the hexene- 1, the octene- 1, the dodecen 1, etc. are raised, The alpha olefin of 3-8 carbon numbers is preferred, and especially propylene is especially preferred. The amount of copolymerization of these alpha olefins is preferred from a viewpoint from which it can secure suitable crystallinity and fusion stability to polyketone that it is 0.5 to 7 % of the weight.

[0057]As diene by which copolymerization is carried out, the thing of 4-12 carbon numbers is preferred, and butadiene, isoprene, 1,5-hexadiene, 1,7-octadien, 1,9-decadiene, etc. are raised. As vinyl ester, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl pivalate, etc. are raised. As aliphatic series unsaturated carboxylic acid, its salt, and its ester, Acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, maleic acid, itaconic acid, Acrylic ester, methacrylic acid ester, maleic acid monoester, Diester maleate, fumaric acid monoester, fumarate diester, Itaconic acid monoester, itaconic acid diester (as ester of these, it is alkyl ester, such as methyl ester and ethyl ester, etc.), acrylate, a maleate, and itaconic acid salts (metal salt univalent [ as a salt of these ] or divalent etc.) are raised. These copolymerization monomers may be used not only combining a kind but combining two kinds or more.

[0058]A method publicly known as a manufacturing method of polyketone, for example, U.S. Pat. No. 2,495,286, and JP,53-128690,A, JP,59-197427,A, JP,61-91226,A, JP,62-232434,A, Although the method indicated to JP,62-53332,A, JP,63-3025,A, JP,63-105031,A, JP,63-154737,A, JP,1-149829,A, JP,1-201333,A, JP,2-67319,A, etc. is raised, It is not restricted to it in particular.

[0059]the suitable melt flow rate (MFR) of the polyketone used for this invention -- 0.01-50g/-- they are 0.1-10g/10 minutes the optimal for 10 minutes (under 230 \*\* and 2160g load). When

MFR is in said range, the mobility of resin becomes what was excellent and was further excellent also in molding workability.

[0060]Also in these resin, polyvinyl alcohol system resin from a viewpoint and polyamide of gasoline barrier property are preferred as barrier property resin (A) used for this invention, and especially EVOH is preferred.

[0061]As thermoplastics (B) used as a inner layer and/or an outer layer in this invention, Straight-chain-shape low density polyethylene, low density polyethylene, medium density polyethylene, High density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene propylene rubber, Polypropylene, a propylene-alpha olefin copolymer (alpha olefin of the carbon numbers 4-20), Independent or its copolymer of olefins, such as polybutene and a polypentene, Polystyrene, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, acrylic resin, vinyl ester resin, a polyurethane elastomer, polycarbonate, chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene, etc. are mentioned. Also in the above, polypropylene, polyethylene, ethylene propylene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer, and polystyrene are used preferably.

[0062]Especially, it is preferred to use with a density [ of 0.93 or more ] polyethylene as thermoplastics (B) used for this invention. Although with a density [ of 0.93 or more ] polyethylene can be used usually choosing suitably from commercial items, It is 0.96-0.98g/cm<sup>3</sup> that the density of with a density [ the viewpoints of rigidity, shock resistance, a moldability, drawdown-proof nature, gasoline-proof nature, etc. to / this / of 0.93 or more ] polyethylene is 0.95-0.98g/cm<sup>3</sup> especially more desirable still more preferably. It is 0.01-0.1g/10 minutes (under 190 \*\* and 2160g load) that the melt flow rates (MFR) of with a density [ of 0.93 or more ] polyethylene are 0.01-0.5g/10 minutes (under 190 \*\* and 2160g load) desirable still more preferably.

[0063]The fuel container of this invention has things preferred for laminating the inner layer and/or outer layer which consist of thermoplastics (B) to the layer which consists of barrier property resin (A) via an adhesive resin layer. As this adhesive resin layer, carboxylic acid denaturation polyolefine is used as a suitable thing.

[0064]With the carboxylic acid denaturation polyolefine used for this invention. The thing of the copolymer which consists of an olefin especially alpha olefin, unsaturated carboxylic acid, or its anhydride is said, and that in which all or a part of carboxyl group contained in the polyolefine which has a carboxyl group in a molecule, and polyolefine exists in the form of metal salt is also contained. As polyolefine used as the base of carboxylic acid denaturation polyolefine, polyethylene (for example, high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE).) Although various polyolefines [ , such as polypropylene, copolymerization polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, and an ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, ], such as straight-chain-shape low density polyethylene (LLDPE) and ultra low density polyethylene (VLDPE), are mentioned, Among these, straight-chain-shape low density

polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer (5 to 55 % of the weight of content of vinyl acetate), An ethylene-acrylic-acid-ethyl-ester copolymer (8 to 35 % of the weight of content of acrylic acid ethyl ester) is preferred, and straight-chain-shape low density polyethylene and especially an ethylene-vinylacetate copolymer are preferred.

[0065]As unsaturated carboxylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, maleic acid, maleic acid monomethyl, maleic acid monoethyl, itaconic acid, etc. are illustrated, and especially acrylic acid or methacrylic acid is preferred. the content of unsaturated carboxylic acid -- desirable -- 0.5-20-mol % -- more -- desirable -- 2-15-mol % -- it is 3-12-mol % still more preferably. Itaconic acid anhydride, a maleic anhydride, etc. are illustrated as an unsaturated carboxylic acid anhydride, and especially a maleic anhydride is preferred. as the content of an unsaturated carboxylic acid anhydride -- desirable -- 0.0001-5-mol % -- more -- desirable -- 0.0005-3-mol % -- it is 0.001-1-mol % still more preferably. As other monomers which may be contained in a copolymer, Vinyl ester like vinyl acetate and vinyl propionate, methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid isopropyl, isobutyl,acrylate, acrylic acid n-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, isobutyl methacrylate, unsaturated carboxylic acid ester like a diethyl maleate, carbon monoxide, etc. are illustrated.

[0066]As a metal ion in metal salt of carboxylic acid denaturation polyolefine, transition metals, such as alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as lithium, sodium, and potassium, magnesium, and calcium, and zinc, are illustrated. Especially the degree of neutralization in metal salt of carboxylic acid denaturation polyolefine has 90% or less and 70 more% or less of desirable range 100% or less. About especially the lower limit of the degree of neutralization, not less than 10% and not less than 30 more% are usually desirable not less than 5%.

[0067]the melt flow rate (MFR) (under 190 \*\* and 2160g load) of the carboxylic acid denaturation polyolefine used for this invention -- desirable -- 0.01-50g/10 minutes -- more -- desirable -- 0.05-30g/-- they are 0.1-10g/10 minutes still more preferably for 10 minutes. Such carboxylic acid denaturation polyolefines can also be used independently, respectively, and two or more sorts can be mixed and they can also be used.

[0068]What indicates barrier property to be barrier materials (C) used by this invention to the fuel with which the fuel container was filled up like barrier property resin (A) is pointed out. Suitably, the gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\*-65%RH) of the barrier materials (C) used for this invention is 0.1 or less time of the gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\*-65%RH) of thermoplastics (B). The maximum of the gasoline transmission quantity of barrier materials (C) is 0.01 or less time still more suitably below 0.05 double [ of the gasoline transmission quantity of thermoplastics (B) ] more suitably.

[0069]When the gasoline transmission quantity of barrier materials (C) exceeds 0.1 time of the gasoline transmission quantity of thermoplastics (B), there is a possibility that the capability as

barrier materials may become insufficient, and there is a possibility that the reduction effect of the transmission quantity of the fuel from a pinch off part and a drum section opening may become dissatisfied.

[0070]It is preferred that the gasoline transmission quantity of the barrier materials (C) used for this invention is also below  $400 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH).

When gasoline transmission quantity exceeds  $400 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH), there is a possibility that the capability as barrier materials may become insufficient, and there is a possibility that the reduction effect of the transmission quantity of the fuel from a pinch off part and a drum section opening may become dissatisfied. As for the gasoline transmission quantity of barrier materials (C), it is more preferred that it is below  $100 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH), It is still more preferred that it is below  $50 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH), It is preferred that it is especially below  $10 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH), and it is optimal that it is below  $1 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH).

[0071]It is also preferred to use at least one sort chosen from the group which consists of a metallic foil, an epoxy resin, polyvinylidene chloride resin, polyvinyl alcohol system resin, polyamide system resin, polyester system resin, and a fluoro-resin as barrier materials (C) used for this invention. Also in these, the mode which laminates a metallic foil is suitable for the substrate which has a fuel tank body and an adhesive property like [ it is preferred to use a metallic foil from a viewpoint of handling, and ] especially an aluminum tape. Although it is not limited especially as a metallic foil but a metaled vacuum evaporation film and the vacuum evaporation film of a metallic oxide are also contained, the viewpoints of the ease of acquisition, handling, etc. to aluminum foil is preferred.

[0072]If it is a range which does not check the purpose of this invention when barrier materials (C) are thermoplastics, it is arbitrary to blend a proper quantity of other thermoplastics for improvement in mechanical strength, a moldability, etc. as thermoplastics -- various polyolefines (polyethylene and polypropylene.) A poly 1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, ethylene propylene rubber, The copolymer of ethylene and with a carbon numbers of four or more alpha olefin, the copolymer of polyolefine and a maleic anhydride, Polystyrene, such as an ethylene-vinyl ester copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, or denaturation polyolefine that carried out graft denaturation of these with unsaturated carboxylic acid or its derivative, polyacrylonitrile, etc. are used.

[0073]In the fuel container which has a inner layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), the fuel container of this invention is a co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C). The fuel container of this invention is a fuel container which covers with

barrier materials (C) the cutting plane of an opening established in the drum section of the container which has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A). The coating method in particular of the cutting plane of an opening established in the cutting plane of the pinch off part of the fuel container by barrier materials (C) and/or the drum section of the main part of a fuel container is not limited. How to solidify or dry after applying to a cutting plane the barrier materials (C) which have a main part of a fuel container, and an adhesive property; After applying to a cutting plane the adhesives which have an adhesive property to the both sides of the main part of a fuel container, and barrier materials (C), How to cover a cutting plane with barrier materials (C); How to cover a cutting plane using the layered products (for example, aluminum tape etc.) which consist of barrier materials (C) and adhesives, The method of joining the molded product which consists of barrier materials (C) via junction or adhesives by a cutting plane and thermal melting arrival, and covering a cutting plane, etc. are mentioned. Although the molded product in particular that consists of barrier materials (C) is not limited, a film, a sheet, the required accessories for fuel containers, etc. are illustrated as a suitable thing.

[0074]Also in these coating methods, barrier materials (C) are covered from a viewpoint of the ease of work to the substrate which has a fuel tank body and an adhesive property beforehand, The method of covering a cutting plane using these layered products (for example, aluminum tape etc.) or the method of joining the molded product which consists of barrier materials (C) via junction or adhesives by a cutting plane and thermal melting arrival, and covering a cutting plane is preferred.

[0075]The molded product which consists this cutting plane of barrier materials (C), and when covering with the required accessories for fuel containers suitably especially, the mode to which \*\*\*\* omission and the obtained crevice are made to carry out thermal melting arrival of the molded product for the outside surface around an opening is also preferred (refer to drawing 4). As a molded product which consists of barrier materials (C), the monolayer mold goods which consist of barrier materials (C) may be used, and the multilayered molded article which has at least a layer which consists of barrier materials (C) further may be used. When covering a cutting plane with this embodiment, as compared with the coating method of the cutting plane by an embodiment as shown in drawing 5, it is suitable especially from a viewpoint of the workability at the time of performing thermal melting arrival.

[0076]Although the depth of the crevice concerned is arbitrary, it is preferred that it is 0.1 to 0.8 time the container drum part average total-layers thickness (T2). As for the minimum of the depth of the crevice concerned, it is more preferred that they are 0.2 or more times of container drum part average total-layers thickness (T2), and it is still more preferred that they are 0.3 or more times. As for the maximum of the depth of a crevice, it is preferred that it is 0.75 or less time of container drum part average total-layers thickness (T2), and it is still more



preferred that it is 0.7 or less time. When not filling the depth of a crevice by 0.1 time the container drum part average total-layers thickness (T2), there is a possibility that the improvement effect of gasoline barrier property may become dissatisfied. When the depth of a crevice exceeds 0.8 time of container drum part average total-layers thickness (T2), there is a possibility that the mechanical strength of the surrounding main part of a fuel container of this crevice may become dissatisfied.

[0077]It is preferred that it is less than 1 time of the sum total thickness (T1) of the layer which exists outside the layer which the depth of a crevice becomes from barrier property resin (A) 0.2 or more-time from a viewpoint of the mechanical strength of the opening circumference of the container drum part which was able to provide the crevice concerned. As for the minimum of the depth of a crevice, it is more preferred that they are 0.3 or more times of (T1), and it is still more preferred that they are 0.5 or more times. When not filling the depth of a crevice by 0.2 time (T1), there is a possibility of becoming what has an insufficient improvement effect of gasoline barrier property. From a viewpoint of obtaining thermal melting arrival nature with the molded product which consists of barrier materials (C), as for the maximum of the depth of a crevice, it is more preferred that it is 0.999 or less time of (T1), it is still more preferred that it is 0.995 or less time, and when thinking especially thermal melting arrival nature as important, it is preferred that it is 0.99 or less time.

[0078]As for the depth of a crevice, when thinking especially gasoline barrier property as important, it is preferred that it is above (T1). this operative condition -- it sets-like and the extremely outstanding gasoline barrier property is obtained from the ability of the transmission path of the fuel from the layer which exists outside barrier property resin (A) to be closed with barrier materials (C) without a crevice. However, since barrier property resin (A) is exposed when the depth of a crevice is made equal to (T1), when carrying out thermal melting arrival of the molded product which consists of barrier materials (C) and covering the cutting plane of the crevice concerned, there is a possibility that thermal melting arrival nature may run short. When the depth of a crevice exceeds (T1), there is a possibility that the mechanical strength of this circumference of a crevice may become insufficient.

[0079]When covering the pinch off part of the fuel container of this invention using barrier materials (C), the whole pinch off part may be covered, and a part may be covered, but it is preferred to cover the whole cutting plane of a pinch off part from a viewpoint of acquiring the effect of this invention efficiently. The cutting plane of the layer which exists at least between the barrier property resin (A) layers which counter is covered with barrier materials (C), and things are preferred from a viewpoint of fully obtaining gasoline barrier property (refer to drawing 2). Also in the whole pinch off part, the fuel penetration from a pinch off part can be effectively controlled by covering this portion thoroughly at least.

[0080]When similarly covering the cutting plane of an opening established in the drum section

of the fuel container of this invention using barrier materials (C), Although this whole cutting plane may be covered and a part may be covered, covering with barrier materials (C) the cutting plane of the layer which exists outside the layer which consists of barrier property resin (A) at least among these cutting planes from a viewpoint of fully obtaining gasoline barrier property has preferred things (refer to drawing 3). Also in the whole cutting plane, the fuel penetration from the opening provided in the drum section of the fuel container can be effectively controlled by covering this portion thoroughly at least.

[0081]In the fuel container in which the fuel container of this invention has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and the opening is provided in the container drum part, It is a fuel container characterized by establishing a slot in the outside surface around an opening, and coming to cover the inner surface of the slot concerned with barrier materials (C). In the fuel container in which the fuel container of this invention has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and the opening is provided in the container drum part, It is a fuel container characterized by establishing a slot in the outside surface around an opening, and coming to fill up the slot concerned with barrier materials (C). It has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which consists of these barrier property resin (A), and (A), The method of covering with barrier materials (C) the inner surface of the slot established in the outside surface around [ of the fuel container in which the opening is provided in the container drum part ] an opening, and the method in particular of filling up a slot with barrier materials (C) are not limited, either. As a method of covering the inner surface of a slot with barrier materials (C), After applying to a cutting plane the adhesives which have an adhesive property to the both sides of the main part of a fuel container, and barrier materials (C), How to cover the inner surface of a slot using the layered products (for example, aluminum tape etc.) which consist of barrier materials (method; barrier-materials (C which covers the inner surface of a slot with C)), and adhesives; after applying to the inner surface of a slot the barrier materials (C) which have a main part of a fuel container, and an adhesive property, method; etc. which are solidified or dried are mentioned.

[0082]The method of filling up a slot with the barrier materials (C) which have a main part of a fuel container and an adhesive property, and solidifying or drying them as a method of filling up a slot with barrier materials (C), is preferred. In this case, even if barrier materials (C) are joined by psuedo-adhension, the gasoline barrier property which is an effect of this invention can be demonstrated, but as for the viewpoints of mechanical strength etc. to a fuel tank body, it is preferred to have pasted up firmly. When the method of filling up a slot with the barrier materials (C) which have a main part of a fuel container and an adhesive property, and solidifying or drying them is used, it is preferred to equip with the required accessories for fuel containers which become an opening from barrier materials (C') especially from a viewpoint of

fully obtaining gasoline barrier property (refer to drawing 6). As required accessories for fuel containers which consist of barrier materials (C'), the monolayer mold goods which consist of barrier materials (C') may be used, and the multilayered molded article which has at least a layer which consists of barrier materials (C') further may be used.

[0083]The molded product which consists of barrier materials (C), and the method of carrying out thermal melting arrival of the required accessories for fuel containers to the slot concerned suitably especially are also preferred as a method of filling up a slot with barrier materials (C).

[0084]When providing a slot as shown in the above-mentioned and covering the inner surface of this slot, or when filling up a slot with barrier materials (C), as compared with the embodiment which covers the cutting plane of an opening with barrier materials (C) directly, it is suitable from the point that the direct contact of barrier materials (C) and fuel is avoidable. In order that barrier materials (C) may show barrier property to the fuel in a container, degradation by direct contact does not take place easily, but it is existing in the passage face of fuel, and there is a possibility that barrier materials (C) may exfoliate easily with physical power at the time of prolonged use.

[0085]The method filled up with the slot concerned is more suitable for the cutting plane of an opening from a viewpoint of being easy to perform thermal melting arrival, by carrying out thermal melting arrival of the required accessories for fuel which consist of barrier materials (C) than from the embodiment (refer to drawing 5) to which thermal melting arrival of the required accessories for fuel which consist of barrier materials (C) is carried out. -

[0086]It is suitable from a viewpoint where it closes the transmission path of fuel that the slot established in the outside surface around an opening did not break off, and has surrounded the opening and by which it is effectively raised in gasoline barrier property. When a slot does not break off and the opening is surrounded, it is preferred that the area of the portion surrounded by the slot is 1.1 times - 50 times the area of an opening. As for the maximum of the area of the portion surrounded by the slot from a viewpoint of the processability at the time of creating a slot, it is more preferred that they are 30 or less times of the area of an opening, it is still more preferred that they are 10 or less times, and it is preferred that they are especially 5 or less times. As for the shape of a slot, it is preferred from an easy point to create the slot where a circular thing does not break off and surrounds an opening.

[0087]As for this tooth depth, it is preferred that it is 0.1 to 0.8 time the container drum part average total-layers thickness (T2). As for the minimum of a tooth depth, it is preferred that they are 0.2 or more times of container drum part average total-layers thickness (T2), and it is still more preferred that they are 0.3 or more times. As for the maximum of a tooth depth, it is preferred that it is 0.75 or less time of container drum part average total-layers thickness (T2), and it is still more preferred that it is 0.7 or less time. When not filling a tooth depth by 0.1 time the container drum part average total-layers thickness (T2), there is a possibility that the

improvement effect of gasoline barrier property may become dissatisfied. When a tooth depth exceeds 0.8 time of container drum part average total-layers thickness (T2), there is a possibility that the mechanical strength of the surrounding main part of a fuel container of this slot may become dissatisfied.

[0088]It is preferred that it is less than 1 time of the sum total thickness (T1) of the layer which exists outside the layer which a tooth depth becomes from barrier property resin (A) 0.2 or more-time from a viewpoint of the mechanical strength of the opening circumference of the container drum part which was able to provide the slot concerned. As for the minimum of a tooth depth, it is more preferred that they are 0.3 or more times of (T1), and it is still more preferred that they are 0.5 or more times. When not filling a tooth depth by 0.2 time (T1), there is a possibility of becoming what has an insufficient improvement effect of gasoline barrier property. From a viewpoint of obtaining thermal melting arrival nature with the molded product which consists of barrier materials (C), as for the maximum of a tooth depth, it is more preferred that it is 0.999 or less time of (T1), it is still more preferred that it is 0.995 or less time, and when thinking especially thermal melting arrival nature as important, it is preferred that it is 0.99 or less time.

[0089]As for a tooth depth, when thinking especially gasoline barrier property as important, it is preferred that it is above (T1). this operative condition -- it sets like and the extremely outstanding gasoline barrier property is obtained from the ability of the transmission path of the fuel from the layer which exists outside barrier property resin (A) to be closed with barrier materials (C) without a crevice. However, since barrier property resin (A) is exposed when a tooth depth is made equal to (T1), when carrying out thermal melting arrival of the molded product which consists of barrier materials (C) and covering the cutting plane of the crevice concerned, there is a possibility that thermal melting arrival nature may run short. When a tooth depth exceeds (T1), there is a possibility that the mechanical strength of the opening circumference concerned may become insufficient. More than a bilayer may use a barrier property resin (A) layer, and it is considered in the case of this composition that the sum total thickness of the layer which exists outside barrier property resin (A) layer in barrier property resin (A) layer as for which more than a bilayer exists most located in the outer layer side is (T1).

[0090]Although not limited especially concerning the lamination of the main part of a fuel container of this invention, When a moldability, cost, etc. are taken into consideration, thermoplastics (B) other than A and (A) for barrier property resin (A) B, When adhesive resin is set to Tie, B/A/B (inside) (besides), B/Tie/A (inside) (besides), B/Tie/A/Tie/B (inside) (besides), B/Tie/A/Tie/A/Tie/B (inside) (besides), etc. are mentioned as a typical thing. When using barrier property resin (A), thermoplastics (B) other than (A), and adhesive resin in two or more layers, respectively, the same resin may be used and different resin may be used.

[0091]Especially, when using the fuel container of this invention as a fuel tank, especially the thing for which the lamination of B/Tie/A/Tie/B (inside) (besides) is adopted from viewpoints of rigidity, shock resistance, a moldability, drawdown-proof nature, gasoline-proof nature, etc. is preferred.

[0092]Although the thickness in particular of each class of the fuel container of this invention is not limited, when gasoline barrier property, mechanical strength, a cost merit, etc. of a fuel container are taken into consideration, it is preferred that the thickness of a barrier property resin (A) layer is 0.1 to 20% of total-layers thickness. The minimum of the thickness of a barrier property resin (A) layer is 0.5% or more to total-layers thickness more suitably, and is 1% or more still more suitably. The maximum of the thickness of a barrier property resin (A) layer is 15% or less to total-layers thickness more suitably, and is 10% or less still more suitably.

When there is a possibility that the gasoline barrier property of a container may become insufficient when the thickness of a barrier property resin (A) layer is less than 0.1% of total-layers thickness, and exceeding 20%, it becomes comparatively high-priced in cost, and also there is a possibility that mechanical strength may become dissatisfied. When a two or more layers barrier property resin (A) layer exists, let sum total thickness of each barrier property resin (A) layer be the thickness of a barrier property resin (A) layer.

[0093]It is preferred that the ratio ( $T1/T2$ ) of the sum total thickness ( $T1$ ) of a layer and total-layers thickness ( $T2$ ) which exist in a container drum part outside the layer which consists of barrier property resin (A) from a viewpoint of controlling the fuel transmission quantity from the cutting plane of an opening established in the drum section of the container is 45/100 or less. By making small sum total thickness ( $T1$ ) of the layer which exists outside the layer which consists of barrier property resin (A), in order that the fuel in a container may pass the layer outside the layer which consists of barrier property resin (A) and may penetrate it outside (refer to drawing 1), It is possible to make small relatively transmission quantity of the fuel from a fuel container.

[0094]As for the maximum of the ratio ( $T1/T2$ ) of the sum total thickness ( $T1$ ) of a layer and total-layers thickness ( $T2$ ) which exist in a container drum part outside the layer which consists of barrier property resin (A), it is preferred that it is 45/100 or less, It is 40/100 or less more preferably, is 35/100 or less still more preferably, and is 30/100 or less especially preferably.

[0095]The minimum in particular of the above-mentioned ratio ( $T1/T2$ ) may not be limited, but barrier property resin (A) may be with the outermost layer. However, the fuel container which makes barrier property resin (A) the outermost layer may not be preferred from viewpoints of thermal melting arrival nature with mechanical strength and the required accessories for fuel containers, etc. For this reason, it is preferred for the fuel container of this invention to have an inside-and-outside layer which consists of thermoplastics (B) other than the interlayer who consists of barrier property resin (A), and (A), it is preferred for the minimum of the above-

mentioned ratio ( $T1/T2$ ) that it is 1/100 or more, and it is still more preferred that it is 5/100 or more. More than a bilayer may use a barrier property resin (A) layer, and it is considered in the case of this composition that the sum total thickness of the layer which exists outside barrier property resin (A) layer in barrier property resin (A) layer as for which more than a bilayer exists most located in the outer layer side is ( $T1$ ).

[0096]From a viewpoint of controlling a fuel penetration, it is also suitable for the thermoplastics (B) by the side of an outer layer to blend barrier property resin (A). By adopting this composition, it has the thermal melting arrival of a certain amount of mechanical strength and the required accessories for fuel containers, and the fuel container whose gasoline barrier property improved further can be obtained. Although the thermoplastics (B) by the side of an outer layer may be a monolayer and it may be double layer composition, when it is double layer composition, it is preferred from a viewpoint of gasoline barrier property to make into the outermost layer the blend layer which blended the above-mentioned barrier property resin (A).

[0097]When fabricating a fuel container, generating of a barricade is usually inescapable. It is possible by remelting this barricade and the rejected goods at the time of shaping, and using as a recovery layer to reduce the loss of use resin at the time of this container creation, and to raise recycling efficiency.

[0098]Although it is also possible for a recovery layer to carry out remelting postforming of thermoplastics and the multilayer-structure object which consists of barrier layers (and an operative condition if it depends like adhesive resin layer) generally, and to use as a substitute of a thermoplastics (B) layer, it is preferred to laminate with a thermoplastics (B) layer and to use. Generally, in the recovery layer, mechanical strength becomes weak rather than the layer which consists of single thermoplastics in many cases. when this container is shocked from the exterior, it is preferred for a recovery layer weak in intensity from the stress to a shock working by the container inner layer side, making a container produce a strain, and breakage taking place depending on the case to arrange to the outer layer side rather than a barrier layer. However, when there is much generating of a barricade and there is recycling necessity about a lot of resin, it is suitable for the both sides of a barrier layer to arrange a recovery layer.

[0099]As for the fuel container of this invention, it is preferred to come to equip [ the required accessories for fuel containers ] the opening provided in the drum section. As required accessories for fuel containers in this invention, although the connector for fuel tanks, the cap for fuel tanks, the valve for fuel tanks, etc. are mentioned, specifically, it is not limited to this.

[0100]In order to fully demonstrate the effect of this invention, it is preferred that barrier property is given to these required accessories for fuel containers, It is preferred to use the metal accessories for fuel containers, the required accessories for fuel containers (Japanese Patent Application No. No. 172151 [ 11 to ], Japanese Patent Application No. No. 172152 [ 11 to ]) which consist of a resin composition which has barrier property, etc.

[0101]In the fuel container which has an inside-and-outside layer which consists of thermoplastics (B) other than the layer which especially the suitable embodiment of this invention becomes from barrier property resin (A), and (A), It is a fuel container which covers with barrier materials (C) the cutting plane of an opening established in the drum section of the co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C), and it is still more preferred to come to equip the required accessories for fuel containers in which barrier property was given to this fuel container.

[0102]Since the fuel container produced by making it above is extremely excellent in fuel barrier property, it is useful as tanks for fuel, such as a gas tank for cars, and an oilstove, for example as the pipe for fuel with which the barrier property of fuel, especially oxygenated gasoline is called for, or a tank.

[0103]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention further, thereby, it is not limited at all. The fuel transmission quantity of resin in each example and the fuel transmission quantity of the tank were measured as follows.

[0104]As measurement (1) high density polyethylene (HDPE) of the fuel transmission quantity of <measurement of the fuel transmission quantity of use resin>, and barrier property resin (A), product BAmade from Paxon-055 (MFR in 0.970 or 190 \*\* - 2160 g density = 0.03g/10 minutes), Mitsui Chemicals ADMER GT-6A (MFR in 190 \*\* - 2160 g = 0.94g/10 minutes) is used as adhesive resin (Tie), High density polyethylene, barrier property resin (A), and adhesive resin are taught to a separate extrusion machine, The co-extrusion sheet with a total-layers thickness of 120 micrometers which has the composition of high density polyethylene / adhesive resin / barrier property resin (A) / adhesive resin / high density polyethylene (film 50 micrometers/in thickness, 5 micrometer/10 micrometer/5 micrometer/50 micrometers) was obtained with molding equipment. Extrusion molding makes the extrusion machine with which high density polyethylene was provided with 65 mm in diameter, and the 1 axis screw of ratio-of-length-to-diameter=24 the temperature of 170-210 \*\*, Adhesive resin makes the extrusion machine provided with 40 mm in diameter, and a ratio-of-length-to-diameter=22mm 1 axis screw the temperature of 160-210 \*\*, Barrier property resin (A) made the extrusion machine provided with 40 mm in diameter, and the 1 axis screw of ratio-of-length-to-diameter=22 the temperature of 170-210 \*\*, operated the feed block type die (600 mm in width) at 210 \*\*, and obtained the co-extrusion sheet (a1).

(2) One side of this co-extrusion sheet (a1) was covered using the aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, a trade-name aluminum seal: gasoline barrier property =0 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day).

(3) The co-extrusion sheet (b1) covered with this co-extrusion sheet (a1) and the aluminum tape was cut into the size of 210 mm x 300 mm, respectively.

(4) The Fuji Impulse heat sealer T-230 was used, each cut sheet was bent in the center, two sides were heat sealed so that it might become a seal width of 10 mm with the dial 6, and the pouch was produced.

(5) Each pouch was filled up with 200 ml Ref.C (toluene/isooctane =1/1) as model gasoline from the neighborhood by which a seal is not carried out, and it heat sealed so that it might become a seal width of 10 mm like the method which mentioned the injection neighborhood above. This fuel injection pouch was neglected to the explosion-proof type constant temperature/humidity chamber (40 \*\* -65%RH), and the weight of the pouch was measured for three months every seven days. This examination was done about the pouch of each five co-extrusion pouches (b2) covered with a co-extrusion pouch (a2) and an aluminum tape without aluminum foil, the weight change of this pouch neglect before and after each leaving times was read, and fuel transmission quantity was computed from inclination of the amount of weight changes of leaving times and a pouch.

[0105]The fuel transmission quantity of a co-extrusion pouch (a2) without an aluminum tape shows the sum of the fuel transmission quantity from the both sides of the pouch surface and a heat seal part, and the fuel transmission quantity of the co-extrusion pouch (b2) covered with the aluminum tape shows the fuel transmission quantity from a heat - sealed portion.

[0106]{{(a2) -- from -- transmission quantity}- {(b2) -- from -- transmission quantity}} was made into the fuel transmission quantity of barrier property resin (A), thickness conversion was carried out to the transmission quantity per 20 micrometers of barrier property resin (A) layers, and the fuel transmission quantity (g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day) of barrier property resin (A) was calculated.

[0107]- The product lab PURASUTO mill made from a measurement (1) Oriental energy machine of the gasoline barrier property of thermoplastics (B) (20 mm in diameter.) ratio-of-length-to-diameter=22 was used, using the coat hanger die of 300-mm width, it extruded with the melting point of +20 \*\* of thermoplastics (B), a 100-micrometer sheet was produced, and this sheet was cut into the size of 210 mm x 300 mm.

(2) The Fuji Impulse heat sealer T-230 was used, the cut sheet was bent in the center, two sides were heat sealed so that it might become a seal width of 10 mm with the dial 6, and the pouch was produced.

(3) This pouch was filled up with 200 ml Ref.C (toluene/isooctane =1/1) as model gasoline from the neighborhood by which a seal is not carried out, and it heat sealed so that it might become a seal width of 10 mm like the method which mentioned the injection neighborhood above.

(4) This fuel injection pouch was neglected to the explosion-proof type constant temperature/humidity chamber (40 \*\* -65%RH), and the weight of the pouch was measured for three days every 6 hours. This examination was done about five pouches, the weight change



of this pouch neglect before and after each leaving times was read, the fuel transmission quantity of this pouch was calculated from inclination of the amount of weight changes of leaving times and a pouch, and the fuel transmission quantity ( $\text{g}\cdot 20 \text{ micrometer}/\text{m}^2$  and day) of thermoplastics (B) was computed by thickness conversion.

[0108]- Measurement of the gasoline barrier property of barrier materials (C) (in the case of thermoplastics)

Gasoline barrier property was measured using the same method as barrier property resin (A).

[0109]- Measurement of the gasoline barrier property of barrier materials (C) (in the case in the case of being paste state and being liquefied)

(1) The product lab PURASUTO mill made from an Oriental energy machine (20 mm in diameter, ratio-of-length-to-diameter=22) is used, Using the coat hanger die of 300-mm width, it extruded as the above-mentioned high density polyethylene (HDPE) with the melting point of  $+20^\circ\text{C}$  of product BAmade from Paxon-055, a 100-micrometer sheet was produced, and this sheet was cut into the size of 210 mm x 300 mm. The paste of barrier materials (C) was applied to this sheet, and barrier materials (C) were applied so that it might become coverage  $5 \text{ g}/\text{m}^2$  by May Ya Bar.

(2) The 100-micrometer sheet of high density polyethylene of one more sheet was laminated after that, and two-sort the multilayered sheet of three layers was produced.

(3) It covered using the one side aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, a trade-name aluminum seal: gasoline barrier property  $=0 \text{ g}\cdot 20 \text{ micrometer}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ) of this multilayered sheet. The following calculated the fuel transmission quantity of barrier materials (C) like barrier property resin (A).

[0110]- When barrier materials (C) are metallic foils, under [ all / day /  $0 \text{ g}\cdot 20 \text{ micrometer}/\text{m}^2$  and / gasoline barrier property ].

[0111]<Tank fuel transmission quantity> The fabricated 500-ml tank is filled up with 400 ml Ref.C (toluene/isooctane =1/1) from the opening for a blow entrainment as model gasoline, This opening was closed using the aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, a trade-name aluminum seal: gasoline barrier property  $=0 \text{ g}\cdot 20 \text{ micrometer}/\text{m}^2$  and day). It was neglected to  $40\% \pm 65\% \text{RH}$  after that, and saved for three months. This examination was done about five 500-ml tanks, and the transmission quantity of the tank was calculated from the average value of the weight change of this tank neglect before and after neglect.

[0112]as example 1 high density polyethylene (HDPE) -- product BAmade from Paxon-055 (MFR= $0.03 \text{ g}/\text{in}$  0.970 or 190  $^\circ\text{C}$  - 2160 g density -- for 10 minutes.) Gasoline barrier property =  $4000 \text{ g}\cdot 20 \text{ micrometer}/\text{m}^2$  and day, As adhesive resin (Tie), Mitsui Chemicals ADMER GT-6A (MFR in 190  $^\circ\text{C}$  - 2160 g =  $0.94 \text{ g}/10 \text{ minutes}$ ), As barrier property resin (A), degree % of 99.5

mol of 32 mol of ethylene content % and saponification, MFR in 190 \*\* - 2160 g = 1.3g/the ethylene-vinylalcohol copolymer for 10 minutes (gasoline barrier property = 0.003g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day) is used, 3 sorts of HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (inside) (outside) five-layer parison is extruded at 210 \*\* product blow molding machine TB-STmade from Suzuki \*\*\*\*-6P, It blew within a 15 \*\* metallic mold, it cooled for 20 seconds, and a 500-ml tank with a total-layers thickness of 1000 micrometers (inside) (HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE(outside) =460/20/30/20/470micrometer) was fabricated. As for the bottom diameter of this tank, 400 mm and the pinch-off length of 100 mm and height were 5 mm in 100 mm and width, and 1 mm in height. The cutting plane of the pinch off part of this tank was covered using the aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, a trade-name aluminum seal: gasoline barrier property =0 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day). The gasoline transmission quantity of this tank at this time was 0.02 (g / three months).

[0113]A 500-ml tank was produced like example 2 Example 1, and an opening 50 mm in diameter was opened in the drum section. the cutting plane of the opening of a tank drum section -- an aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make.) After covering with a trade name aluminum seal, the heat lamination of the film of polyethylene 40micrometer/aluminum foil 12micrometer / polyethylene 40micrometer composition 70 mm in diameter was carried out with a 170 \*\* iron with the seal width of 10 mm at the opening so that an opening might be covered from an outer layer. After covering the cutting plane of the pinch off part of this tank as well as Example 1 using an aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, trade name aluminum seal), the gasoline transmission quantity of this tank was measured. The gasoline transmission quantity of this tank at this time was 0.02 (g / three months).

[0114]The gasoline transmission quantity of this tank was measured like Example 2 except not covering the cutting plane of 50 mm in diameter an opening opened in the example 3 tank drum section using an aluminum tape. The transmission quantity from the tank at this time was 0.05 (g / three months).

[0115]As example 4 high density polyethylene (HDPE), product BAmade from Paxon-055 (MFR in 0.970 or 190 \*\* - 2160 g density = 0.03g/10 minutes), As adhesive resin (Tie), Mitsui Chemicals ADMER GT-6A (MFR in 190 \*\* - 2160 g = 0.94g/10 minutes), As barrier property resin (A), degree % of 99.5 mol of 32 mol of ethylene content % and saponification, MFR in 190 \*\* - 2160 g = 1.3g/the ethylene-vinylalcohol copolymer for 10 minutes (gasoline barrier property = 0.003 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day) is used, 3 sorts of HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (inside) (outside) five-layer parison is extruded at 210 \*\* product blow molding machine TB-STmade from Suzuki \*\*\*\*-6P, It blew within a 15 \*\* metallic mold, it cooled for 20 seconds, and a 500-ml tank with a total-layers thickness of 1000 micrometers (inside)

(HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE(outside) =800/20/30/20/130micrometer) was fabricated. At this time, the ratio (T1/T2) of the sum total thickness (T1) of a layer and the total-layers thickness (T2) of a container drum part which exist outside a layer was 15/100. After opening an opening 50 mm in diameter in the drum section of this tank, the heat lamination of the film of polyethylene 40micrometer/aluminum foil 12micrometer / polyethylene 40micrometer composition 70 mm in diameter was carried out with a 170 \*\* iron with the seal width of 10 mm like Example 2 so that an opening might be covered from an outer layer. The cutting plane of the pinch off part of this tank was covered using the aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, trade name aluminum seal), and the gasoline transmission quantity of this tank was measured. The gasoline transmission quantity of this tank at this time was 0.03 (g / three months).

[0116]The gasoline transmission quantity of the tank was measured like Example 1 except not covering the cutting plane of comparative example 1 pinch off part with an aluminum tape. The gasoline transmission quantity at this time was 0.04 (g / three months).

[0117]The gasoline transmission quantity of the tank was measured like Example 2 except not covering the opening section of a comparative example 2 tank drum section, and the cutting plane of a pinch off part with an aluminum tape. The gasoline transmission quantity of this tank was 0.07 (g / three months).

[0118]

[Table 1]

	ピンチオフ部 * 1	開口部 切断面 * 1	T 1 / T 2	燃料透過量 (g / 3 ヶ月)
実施例 1	○	—	49/100	0.02
実施例 2	○	○	49/100	0.02
実施例 3	○	×	49/100	0.05
実施例 4	○	×	15/100	0.03
比較例 1	×	—	49/100	0.04
比較例 2	×	×	49/100	0.07

\* 1 ○ : アルミテープで切断面を被覆

× : アルミテープで切断面を被覆せず

[0119]It does not have an opening in a container drum part, but the fuel container showed the outstanding gasoline barrier property in Example 1 which covered the cutting plane of a pinch off part with the aluminum tape. It received and fuel transmission quantity was doubled compared with 0.04 (g / three months) and Example 1 in the comparative example 1 which did not cover the cutting plane of a pinch off part at all.

[0120]The ratio (T1/T2) of the sum total thickness (T1) of a layer and total-layers thickness (T2) which exist outside the layer which has an opening in a container drum part and consists of barrier property resin (A) in Example 4 which is 15/100. Although it was expected that the fuel transmission quantity from the whole tank increases by arranging a barrier layer at the

outer layer side, The gasoline barrier property in which (T1/T2) excelled effectively Example 3 which is 49/100 as the whole tank in the penetration of the fuel from the cutting plane of an opening established especially in the drum section of the container since it was able to decrease was shown.

[0121]The gasoline barrier property excellent in especially Example 2 that covered all of the cutting plane of an opening established in the cutting plane of a pinch off part and the drum section of the container was demonstrated.

[0122]On the other hand, in the comparative example 2 which has covered with the aluminum tape neither of the cutting plane of an opening established in a pinch off part and the drum section of the container, the penetration of the fuel of 3 times or more was seen compared with Example 2 which covered the both using the aluminum tape.

[0123]Example 5 high density polyethylene (HDPE: Mitsui Chemicals HZ8200B) is used as an inside-and-outside layer, The EVOH system multilayer tank of the capacity of 35 l. and surface area [ of 0.85 m ] <sup>2</sup> was produced with the three-sort direct-blow-molding machine of five layers using adhesive resin (the maleic anhydride denaturation LDPE, Mitsui Chemicals ADOMAGT5A). The lamination of this tank was HDPE (besides) / adhesive resin / EVOH (A-1) / adhesive resin /HDPE(inside) =2500/100/150/100/2500 (micrometer).

[0124]99.5% of the degree of 32 mol of ethylene content % and saponification, MFR in 190 \*\* - 2160 g = 1.6g/EVOH30 weight section for 10 minutes, 97% of the degree of 89 mol of ethylene content % and saponification, MFR in 190 \*\* - 2160 g = 5g/ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing 15 weight section for 10 minutes, And MFR in 190 \*\* - 2160 g = the barrier materials (C-1) which are the resin compositions which consist of 0.3g/polyethylene 55 weight section of the density 0.952 for 10 minutes were obtained by the following methods. That is,% of the degree ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing of 97 mol of EVOH and 89 mol of ethylene content % and saponification and polyethylene of density 0.952 were put into the vent type extruder of a 2 axis screw type, it pelletized by having extruded at 220 \*\* under existence of nitrogen, and the pellet of the resin composition was obtained. The gasoline barrier property of barrier materials (C-1) was 45 g.20 micrometer/m <sup>2</sup> and day.

[0125]Barrier materials (C-1) were taught to the injection molding machine, and the injection-molded product (refer to drawing 7) of shape which shall be 6 mm in thickness by 10 mm of end width of 110 mm in diameter, 4 mm in thickness, and the piece of ejection was created.

[0126]Two circular openings 70 mm in diameter were provided in the drum section of the multilayer tank which created [ above-mentioned ], and a slot the outer diameter of 110 mm, 100 mm in inside diameter, and 2 mm in depth was established in each this opening and concentric circle shape. After dissolving a part for this slot, and the both sides of the injection-molded product which created [ above-mentioned ] for 40 seconds by a 250 \*\* griddle, it was stuck by pressure, and the multilayer tank which equipped with the injection-molded product by

two pieces and thermal melting arrival was obtained (refer to drawing 8). The following methods estimated gasoline barrier property using this multilayer tank.

[0127]<Gasoline barrier property> on the multilayer tank by which it was equipped with two obtained injection-molded products. It is filled up with 25 l. Ref.C (toluene/isooctane =1/1) from the opening for a blow entrainment as model gasoline, This opening was closed using the aluminum tape (FP chemically-modified incorporated company make, a trade-name aluminum seal: gasoline barrier property =0 g.20 micrometer/m<sup>2</sup> and day). Then, this tank was neglected to the explosion-proof type constant temperature/humidity chamber (40 \*\* -65%RH), and the rate of weight loss of three months after (W) was measured (n= 5). This examination was done about five 35L tanks, and the transmission quantity of the tank was calculated from the average value of the weight change of this tank neglect before and after neglect.

[0128]Except having used and covered with the aluminum tape the cutting plane established in the drum section of the multilayer tank as contrast, The multilayer tank which equipped with two injection-molded products like the above was created, this tank was neglected to the explosion-proof type constant temperature/humidity chamber (40 \*\* -65%RH), and the rate of weight loss of three months after (w) was measured (n= 5). The fuel transmission quantity from the thermoplastics (B) layer which exists outside a barrier property resin (A) layer is expressed with a lower type (1).

Fuel transmission quantity (g / three months) = W-w (1)

The fuel transmission quantity in this example was 0.18 (g / three months).

[0129]Except the tooth depth which changed the shape of the injection-molded product which consists of example 6 barrier materials (C-1) as shown in drawing 9, and was provided in the circumference of the opening being 4 mm, the multilayer tank which equipped with two injection-molded products like Example 5 was created (refer to drawing 10), and gasoline barrier property was measured. The fuel transmission quantity in this example was 0.01 (g / three months).

[0130]It is \*\*\*\*\* (refer to drawing 11) about a tank body so that two circular openings 70 mm in diameter may be provided in the drum section of the EVOH system multilayer tank of the capacity 35L created like example 7 Example 5 and a crevice 110 mm in diameter and 2 mm in depth may be obtained by the opening concerned and concentric circle shape. The multilayer tank which equipped this crevice with the with a [ 110 mm in diameter and 4 mm in thickness ] which consist of barrier materials (C-1) disc-like injection-molded product like Example 5, and equipped with two injection-molded products was obtained (refer to drawing 12). When the gasoline barrier property of this multilayer tank was measured, fuel transmission quantity was 0.10 (g / three months).

[0131]Two circular openings 70 mm in diameter are provided in the drum section of the EVOH system multilayer tank of the capacity 35L created like comparative example 3 Example 5,

Thermal melting arrival of the with a [ 110 mm in diameter and 4 mm in thickness ] which consist of barrier materials (C-1) disc-like injection-molded product was carried out to the tank body so that each center of an opening and this injection-molded product might lap, and the opening concerned was closed. Thus, when the gasoline barrier property of the multilayer tank equipped with two obtained injection-molded products was measured, fuel transmission quantity was 0.42 (g / three months).

[0132]The multilayer tank of Examples 5-7 which have the composition of this invention can control the penetration of the fuel from the cutting plane of an opening effectively, and the gasoline barrier property which was excellent in all was shown. On the other hand, satisfactory gasoline barrier property was not obtained in the comparative example 3 which does not have the composition of this invention.

[0133]

[Effect of the Invention]The fuel container which has high gasoline barrier property can be provided. It is possible to demonstrate the gasoline barrier property which was excellent in the suitable embodiment also in the fuel container which equips with the required accessories for fuel containers the opening provided in the container drum part, and it is still more preferred that gasoline barrier property is given to the required accessories for fuel containers.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A co-extrusion blow molding fuel container which covers a pinch off part with barrier materials (C) in a fuel container which has an inner layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A).

[Claim 2] The fuel container according to claim 1 which covers a cutting plane of a layer which exists in a pinch off part between the barrier property resin (A) layers which counter with barrier materials (C).

[Claim 3] A fuel container which covers with barrier materials (C) a cutting plane of an opening established in a drum section of a container which has an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A).

[Claim 4] The fuel container according to claim 3 which covers with barrier materials (C) a cutting plane of a layer which exists outside a layer which consists of barrier property resin (A) among cutting planes of an opening established in a drum section.

[Claim 5] The fuel container according to claim 3 or 4 in which it comes to equip [ required accessories for fuel containers ] an opening provided in a drum section.

[Claim 6] The fuel container according to any one of claims 3 to 5 which covers a pinch off part with barrier materials (C).

[Claim 7] A fuel container characterized by having an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and establishing a slot in an outside surface around an opening in a fuel container in which an opening is provided in a container drum part, and coming to cover an inner surface of the slot concerned with barrier materials (C).

[Claim 8] A fuel container characterized by having an outer layer which consists of thermoplastics (B) other than a layer which consists of barrier property resin (A), and (A), and establishing a slot in an outside surface around an opening in a fuel container in which an

opening is provided in a container drum part, and coming to fill up the slot concerned with barrier materials (C).

[Claim 9]The fuel container according to claim 7 or 8 in which it comes to equip [ required accessories for fuel containers ] an opening provided in a container drum part.

[Claim 10]The fuel container according to claim 9 filled up with a slot using required accessories for fuel containers which consist of barrier materials (C).

[Claim 11]The fuel container according to any one of claims 7 to 10, wherein a slot established in an outside surface around an opening did not break off and has surrounded an opening.

[Claim 12]The fuel container according to claim 11 with circular shape of a slot.

[Claim 13]The fuel container according to any one of claims 7 to 12 whose tooth depth is 0.1 to 0.8 time the container drum part average total-layers thickness (T2).

[Claim 14][ 0.2 or more-time / less than 1 time of sum total thickness (T1) of a layer which exists outside a layer which a tooth depth becomes from barrier property resin (A) ] the fuel container according to any one of claims 7 to 13.

[Claim 15]The fuel container according to any one of claims 7 to 14 whose width of a slot is 0.01 to 5 times the container drum part average total-layers thickness (T2).

[Claim 16]The fuel container according to any one of claims 1 to 15 whose gasoline transmission quantity of barrier property resin (A) is below  $100 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH).

[Claim 17]The fuel container according to any one of claims 1 to 16 in which barrier property resin (A) is chosen from a group which consists of polyvinyl alcohol system resin, polyamide, and aliphatic series polyketone and which is a kind at least.

[Claim 18]The fuel container according to any one of claims 1 to 17 whose thermoplastics (B) is polyolefine.

[Claim 19]The fuel container according to claim 18 whose thermoplastics (B) is with a density [ of 0.93 or more ] polyethylene.

[Claim 20]The fuel container according to any one of claims 1 to 19 whose gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\* -65%RH) of barrier materials (C) is 0.1 or less time of gasoline transmission quantity (value measured by 40 \*\* -65%RH) of thermoplastics (B).

[Claim 21]The fuel container according to any one of claims 1 to 20 whose gasoline transmission quantity of barrier materials (C) is below  $400 \text{ g.20 micro/m}^2$  and day (value measured by 40 \*\* -65%RH).

[Claim 22]The fuel container according to any one of claims 1 to 21 which is at least one sort as which barrier materials (C) are chosen from a group which consists of a metallic foil, an epoxy resin, polyvinylidene chloride resin, polyvinyl alcohol system resin, polyamide system resin, polyester system resin, and a fluoro-resin.



[Claim 23]The fuel container according to any one of claims 1 to 22 in which barrier materials (C) cover a cutting plane via adhesives.

[Claim 24]The fuel container according to any one of claims 1 to 23 which has an inside-and-outside layer which consists of thermoplastics (B) other than an interlayer who consists of barrier property resin (A), and (A).

[Claim 25]The fuel container according to any one of claims 1 to 24 in which it comes to laminate a layer which consists of barrier property resin (A), and a layer which consists of thermoplastics (B) other than (A) via an adhesive resin layer.

[Claim 26]The fuel container according to any one of claims 1 to 25, wherein a ratio (T1/T2) of sum total thickness (T1) of a layer and total-layers thickness (T2) which exist in a container drum part outside a layer which consists of barrier property resin (A) is 45/100 or less.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-163321  
(P2001-163321A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 6 5 D 1/40

識別記号

F I  
B 6 5 D 1/40

キーワード(参考)  
3 E 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-316841

(22) 出願日 平成11年11月8日 (1999.11.8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-278194

(32) 優先日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 道畑 佳三

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(72) 発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

Fターム(参考) 3E033 AA06 BA07 BA13 BA14 BA17  
BA19 BA21 BB04 BB05 BB08  
CA16 DD20 FA10 GA02

(54) 【発明の名称】 ガソリンバリア性に優れた燃料容器

(57) 【要約】

【課題】 高いガソリンバリア性を有する燃料容器を提供すること。

【解決手段】 バリア性樹脂 (A) からなる層と (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材 (C) で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器。またはバリア性樹脂 (A) からなる層と (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) からなる内層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材 (C) で被覆してなる燃料容器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器。

【請求項2】 ピンチオフ部において、対向するバリア性樹脂(A)層間に存在する層の切断面をバリア材(C)で被覆してなる請求項1記載の燃料容器。

【請求項3】 バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材(C)で被覆してなる燃料容器。

【請求項4】 胴部に設けられた開口部の切断面の内、バリア性樹脂(A)からなる層より外側に存在する層の切断面をバリア材(C)で被覆してなる請求項3記載の燃料容器。

【請求項5】 胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されてなる請求項3または4に記載の燃料容器。

【請求項6】 ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる請求項3～5のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項7】 バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝の内面がバリア材(C)で被覆されてなることを特徴とする燃料容器。

【請求項8】 バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝がバリア材(C)で充填されてなることを特徴とする燃料容器。

【請求項9】 容器胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されてなる請求項7または8記載の燃料容器。

【請求項10】 バリア材(C)からなる燃料容器用付属部品を用いて溝を充填してなる請求項9記載の燃料容器。

【請求項11】 開口部の周囲の外表面に設けられた溝が、途切れなく開口部を囲んでいることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項12】 溝の形状が円形である請求項11に記載の燃料容器。

【請求項13】 溝の深さが容器胴部平均全層厚み(T2)の0.1～0.8倍である請求項7～12のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項14】 溝の深さがバリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在している層の合計厚み(T1)の0.2倍以上1倍未満である請求項7～13のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項15】 溝の幅が容器胴部平均全層厚み(T2)の0.01～5倍である請求項7～14のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項16】 バリア性樹脂(A)のガソリン透過量が $100\text{g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ (40℃-65%RHで測定した値)以下である請求項1～15のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項17】 バリア性樹脂(A)がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1～16のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項18】 熱可塑性樹脂(B)がポリオレフィンである請求項1～17のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項19】 熱可塑性樹脂(B)が密度0.93以上のポリエチレンである請求項18に記載の燃料容器。

【請求項20】 バリア材(C)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)が熱可塑性樹脂(B)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)の0.1倍以下である請求項1～19のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項21】 バリア材(C)のガソリン透過量が $400\text{g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ (40℃-65%RHで測定した値)以下である請求項1～20のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項22】 バリア材(C)が金属箔、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～21のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項23】 バリア材(C)が接着剤を介して切断面を被覆してなる請求項1～22のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項24】 バリア性樹脂(A)からなる中間層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内外層を有する請求項1～23のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項25】 バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる層が接着性樹脂層を介して積層されてなる請求項1～24のいずれかに記載の燃料容器。

【請求項26】 容器胴部において、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在する層の合計厚み(T1)と全層厚み(T2)との比(T1/T2)が $45/100$ 以下であることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載の燃料容器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高いガソリンバリア性を有する燃料容器に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素類、例えばガソリンを保存する

ための容器として、プラスチック製の共押出ブロー成形容器が近年好適に用いられており、その一例として自動車用燃料タンクが挙げられる。また、プラスチックとしてはポリエチレン（特に超高密度ポリエチレン）が経済性、成形加工性、機械的強度等の点で期待されている。しかし、ポリエチレン製燃料タンクは、保存されるガソリンの気体または液体が容器のポリエチレンの壁を通して大気中に揮散しやすいという欠点を有することが知られている。

【0003】そこで、かかる欠点を解消するため、ポリエチレン製容器にハロゲンガス（フッ素、塩素、臭素）あるいは三酸化硫黄（ $\text{SO}_3$ ）などを容器に吹き込み、容器内面をハロゲン化あるいはスルホン化する方法が開示されている。また、ポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法が開示されている（特開平6-134947号公報、USP5441781）。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法も知られている（USP5849376、EP759359）。また、ガソリンバリア性を向上させるために、バリア層を内層

寄りにした多層燃料タンクも知られている（特開平9-29904号公報、EP742096）。  
【0004】しかしながら上記の方法で製造した燃料容器においてもガソリン透過量の抑制は完全なものとは言えず、近年ガソリンの消費量節約、高性能化、地球環境保護のために、より透過量を低減する方法が望まれている。

【0005】また、上記燃料容器の好適な態様として自動車用燃料タンクが挙げられる。自動車用燃料タンクは、一般的に、給油口、エンジン、キャニスター等と配管を通して接続されなければならない。このため、タンクと各種配管とを接続するためにタンク本体の胴部に開口部を設け、タンクと各種配管を接合させるための燃料容器用付属部品（燃料タンク用コネクターなど）を装着することが多い。従来、かかる燃料容器用付属部品はほとんどが高密度ポリエチレン製であり、これまで、燃料容器用付属部品からの燃料の透過量が問題とされたことはなかった。

【0006】しかしながら、燃料容器からの燃料透過量の抑制が要求されるレベルは近年、高まる一方である。そこで、本発明者らは、燃料容器用付属部品の装着部分における燃料の透過量の削減を目指し、詳細な検討を行った。

【0007】その結果、本発明者らはEVOHを含有する樹脂組成物からなる燃料タンク用付属部品を開発し（特願平11-172151号、特願平11-172152号）、燃料容器用付属部品からの燃料透過量の大幅な削減を達成した。

【0008】しかしながら、EVOHを含有する樹脂組成物が有するガソリンバリア性と、従来から燃料容器用

付属部品の材料として用いられていた高密度ポリエチレンが有するガソリンバリア性の差を考慮して計算上求められるガソリンバリア性の改善効果に対して、現実に行われるガソリンバリア性の改善効果は計算値よりも小さいものであった。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高いガソリンバリア性を有する燃料容器を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、バリア性樹脂（A）からなる層と（A）以外の熱可塑性樹脂（B）からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材（C）で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器によって解決される。

【0010】また、上記課題は、バリア性樹脂（A）からなる層と（A）以外の熱可塑性樹脂（B）からなる外層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材（C）で被覆してなる燃料容器によっても解決される。

【0011】上記課題は、バリア性樹脂（A）からなる層と（A）以外の熱可塑性樹脂（B）からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝の内面がバリア材（C）で被覆されてなることを特徴とする燃料容器によっても解決される。

【0012】さらに、上記課題はバリア性樹脂（A）からなる層と（A）以外の熱可塑性樹脂（B）からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝がバリア材（C）で充填されてなることを特徴とする燃料容器によっても解決される。

【0013】好ましい実施態様では、本発明の燃料容器は、ピンチオフ部において、対向するバリア性樹脂（A）層間に存在する層の切断面をバリア材（C）で被覆してなる。

【0014】好ましい実施態様では、胴部に設けられた開口部の切断面の内、バリア層より外側に存在する層の切断面をバリア材（C）で被覆してなる。

【0015】好ましい実施態様では、本発明の燃料容器は胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されてなる。

【0016】好ましい実施態様では、本発明の燃料容器の容器胴部に設けられた開口部の周囲の外表面に設けられた溝が、バリア材（C）からなる燃料容器用付属部品を用いて充填される。

【0017】また、好ましい実施態様では、本発明の燃料容器の容器胴部に設けられた開口部の周囲の外表面に設けられた溝が、途切れなく開口部を囲んでいる。さらに好適には、溝の形状が円形である。

【0018】好ましい実施態様では、溝の深さが、容器胴部平均全層厚み（T2）の0.1～0.8倍である。

また、溝の深さがバリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在している層の合計厚み(T1)の0.2倍以上1倍未満である実施態様も好ましい。

【0019】また、好適な実施態様では、溝の幅が容器胴部平均全層厚み(T2)の0.01~5倍である。

【0020】好ましい実施態様では、本発明で用いられるバリア性樹脂(A)のガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ (40℃-65%RHで測定した値)以下である。

【0021】また、好ましい実施態様では、本発明で用いられるバリア性樹脂(A)がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【0022】さらに、好ましい実施態様では本発明の燃料は、内層を構成する熱可塑性樹脂(B)がポリオレフィンであり、好適には密度0.93以上のポリエチレンである。

【0023】好ましい実施態様では、本発明に用いられるバリア材(C)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)が熱可塑性樹脂(B)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)の0.1倍以下である。

【0024】また、好ましい実施態様では、本発明に用いられるバリア材(C)のガソリン透過量が $400\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ (20℃-65%RHで測定した値)以下である。

【0025】さらに、好ましい実施態様では本発明で用いられるバリア材(C)が金属箔、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0026】好適な実施態様では、本発明の燃料容器はバリア性樹脂(A)からなる中間層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内外層を有する。

【0027】好適な実施態様では、本発明の燃料容器はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる層が接着性樹脂層を介して積層されてなる。

【0028】好適な実施態様では、本発明の燃料容器は容器胴部において、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在する層の合計厚み(T1)と全層厚み(T2)との比(T1/T2)が45/100以下である。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明は、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器に関する。

【0030】燃料容器は、好適には共押出ブロー成形により形成される。ブロー成形によるプラスチック容器の

製造法においては、溶融押出によりバリソンを形成し、このバリソンを一對のブロー成形用金型で挟持し、バリソンの喰切を行うと共に対抗する喰切部を融着させ、ついで喰切が行われたバリソンを前記金型内で膨張させることにより容器の形に成形する。ただし、自動車用燃料タンクなど、容器の大きさが大きくなる場合は金型によりバリソンを挟持し、圧着を行うが、金型で喰切は行わず、容器表面からからはみ出た部分を任意の高さでカッターなどで切断することが多い。上記の融着させて結合された部分がピンチオフ部であり、上記に示した、金型で喰切られた切断面またはカッターなどで切断された面がピンチオフ部の切断面である。ピンチオフ部は容器壁の厚さ方向に突出した先細り状の突条を形成する。

【0031】かかる共押出ブロー成形により得られる燃料容器にピンチオフ部のヒートシール強度、力学的強度および優れたガソリンバリア性を付与するためには、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内層を有することが好ましい。かかる燃料容器は、バリア性樹脂(A)が有するガソリンバリア性により、優れたガソリンバリア性を有するが、実際に形成される燃料容器からの燃料の透過量は、バリア性樹脂(A)が有するガソリンバリア性から算出される計算値よりも大きなものだった。本発明者の詳細な検討の結果、かかる共押出ブロー成形燃料容器からのガソリンの透過は、該容器のピンチオフ部において特に顕著であることが初めて明らかとなった。

【0032】これに対し、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器を用いることにより、これまで着目されていなかった燃料容器のピンチオフ部からの燃料の透過を極めて効果的に抑制できることを見出した。

【0033】また、本発明はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材(C)で被覆してなる燃料容器に関する。

【0034】さらに、本発明はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝の内面がバリア材(C)で被覆されてなることを特徴とする燃料容器に関する。また、本発明はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝がバリア材(C)で充填されてなることを特徴とする燃料容器に関する。

【0035】前述の通り、本発明者らはこれまで燃料容器からの燃料透過量を抑制するために、バリア性を付与

した燃料容器用付属部品を提案していた。ところが、かかる燃料容器用付属部品を用いた場合においても完全な燃料透過の抑制は達成されておらず、未だ改良の余地が残されていた。かかる現象について本発明者らがさらに鋭意検討を行った結果、燃料容器用付属部品が装着された燃料容器本体の胴部の開口部の切断面のバリア性樹脂(A)より外側に存在する熱可塑性樹脂(B)を通過して、燃料の透過が発生していることが明らかとなった(図1参照)。

【0036】これまで、容器胴部に設けられた開口部に取り付けられる燃料容器用付属部品は一般にガソリンバリア性に乏しい高密度ポリエチレンで作られていたため、燃料容器の胴部に設けられた開口部の切断面からの燃料の透過については全く省みられてこなかった。しかし、本発明者らの研究の結果、燃料容器用付属部品にバリア性を付与する場合などの、燃料容器全体において極めて高度な燃料透過量の抑制を達成する必要がある場合には、開口部の切断面からの燃料の透過を効果的に抑制する必要があることが明らかとなり、鋭意検討の結果、本発明を完成させるに至った。

【0037】すなわち、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材(C)で被覆してなる燃料容器を用いることにより、かかる開口部の切断面からの燃料の透過を効果的に抑制することが可能となり、極めてガソリンバリア性に優れた燃料容器が提供できるようになった。さらに、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝の内面がバリア材(C)で被覆されてなることを特徴とする燃料容器、およびバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝がバリア材(C)で充填されてなることを特徴とする燃料容器を用いることによって、極めてガソリンバリア性に優れた燃料容器が提供できるようになった。

【0038】本発明に用いられるバリア性樹脂(A)とは、本発明の燃料容器に充填される燃料に対して、バリア性を有する樹脂である。(A)以外の熱可塑性樹脂(B)を内層および/または外層とする多層容器に用いられるため、バリア性樹脂(A)は熱可塑性樹脂であることが好ましい。かかるバリア性樹脂(A)としては、ガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることが好ましい。ガソリン透過量の上限はより好適には $10\text{ g} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好適には $1\text{ g} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、特に好適に

は $0.5\text{ g} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、最適には $0.1\text{ g} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。ここでガソリン透過量の測定に用いられるガソリンは、Ref. Cと呼ばれるトルエン/イソオクタン=1/1の体積分率で混合されるモデルガソリンである。なお、本発明は、燃料容器に充填される燃料がメタノールなどのアルコールを含有するアルコール含有ガソリンや、MTBE(メチルターシャリーブチルエーテル)含有ガソリンなどの、いわゆる含酸素ガソリンであっても優れた効果を発揮する。

【0039】また、本発明に用いられるバリア性樹脂(A)として、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることも好適である。

【0040】本発明におけるポリビニルアルコール系樹脂とは、ビニルエステル重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体、特にエチレンとビニルエステルとの共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0041】また、本発明のポリビニルアルコール系樹脂のビニルエステル成分のケン化度は好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には99%以上である。ケン化度が90モル%未満では、ガソリンバリア性が不十分になる虞がある。なおここで、ポリビニルアルコール系樹脂がケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂の配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。かかるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0042】本発明のポリビニルアルコール系樹脂としては、溶融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好であり、かつ優れたガソリンバリア性を有する観点から、エチレンとの共重合体(EVOH)が好適である。

【0043】EVOHのエチレン含有量は5~60モル%であるのが好ましい。エチレン含有量が5モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する虞がある。EVOHのエチレン含有量の下限は好適には10モル%以上であり、より好適には15モル%以上、最適には20モル%以上である。エチレン含有量の上限は好適には55モル%以下であり、より好適には50モル%以下である。エチレン含有量が60モル%を超えると十分なガスバリア性が得られない虞がある。また、ビニルエステル成分のケン化度は85%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは99%以上のものが使用できる。ビニルエステル成分のケン化度が

85%未満では、ガソリンバリア性、熱安定性が悪くなる虞がある。かかるEVOHのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0044】なおここで、EVOHがエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量あるいはケン化度とする。ただし、2種類のEVOHを配合する際には、両者のエチレン含有量の差が15モル%以下であり、かつケン化度の差が10%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には樹脂組成物層のガソリンバリア性が損なわれてしまう虞がある。良好なガソリンバリア性を得る観点からはエチレン含有量の差はより好適には10モル%以下であり、さらに好適には5モル%以下である。また、同様に良好なガソリンバリア性を得る観点からケン化度の差はより好適には7%以下であり、さらに好適には5%以下である。

【0045】また、ポリビニルアルコール系樹脂、特にEVOHには、本発明の目的が阻害されない範囲で他の単量体を少量共重合することもできる。共重合できる単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0046】なかでも、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は、共押出成形あるいは共射出成形の際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な成形体の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0047】さらに、EVOHがホウ素化合物を含有する場合にも、EVOHの溶融粘性、熱安定性およびロングラン性が改善され、均質な共押出あるいは共射出成形体を安定して得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ

土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもホウ酸が好ましい。ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算で20~2000ppm、望ましくは50~1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

【0048】また、本発明のEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5~5000ppm含有させることも層間接着性や相容性の改善のために効果的であることから好ましい。アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、さらには30~750ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウムが好適である。

【0049】また、本発明のEVOHに対し、リン酸化合物をリン酸根換算で10~500ppm含有させることも好ましく、リン酸化合物を適切な範囲で添加することにより、成形物の着色およびゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物の添加による上記の改善効果はEVOHからなる樹脂組成物ベレットを用いたロングラン成形時および成形物の回収時に特に顕著である。リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等が例示されるが、これらに限定されない。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

【0050】リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で下限は50ppm以上が好ましく、より好ましくは70ppm以上であり、上限は300ppm以下が好ましく、200ppm以下がより好ましい。かかる範囲のリン酸化合物を含有することで、より着色が少なく、ゲル化しにくいEVOHからなる樹脂組成物ベレットを得ることができる。リン酸化合物の含有量が10ppm未満の場合は、溶融成形時の着色が激しくなる虞がある。特に、熟履歴を重ねるときにその傾向が顕著であるために、該樹脂組成物ベレットを成形して得られた成形物が、回収性に乏しいものとなる虞がある。また、リン酸化合物の含有量が500ppmを超える場合は成形物のゲル・ブ



ツの発生しやすくなる虞がある。

【0051】また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.01~100g/10分、より好適には0.05~50g/10分、さらに好適には0.1~10g/10分である。

【0052】また、本発明の目的を阻害しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、ポリオレフィンなど)をEVOH樹脂にブレンドすることもできる。

【0053】本発明のバリア性樹脂(A)として用いられるポリアミドは、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド(ナイロン-6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6,6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6,12)の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸重合体(ナイロン-6/11)、カプロラクタム/ω-アミノノナン酸重合体(ナイロン-6,9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体(ナイロン-6/6,6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6,6/6,12)、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、あるいはヘキサメチレンジアミンとm,p-フタル酸との重合体である芳香族系ナイロンなどが挙げられる。これらのポリアミドは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0054】これらのポリアミドの中でも、ナイロン-6がガソリンバリア性の観点から好適である。

【0055】本発明のバリア性樹脂(A)として用いられる脂肪族ポリケトンとは、一酸化炭素-エチレン系共重合体であり、一酸化炭素-エチレン共重合体としては、一酸化炭素とエチレンとを共重合して得たもの、または一酸化炭素とエチレンを主体とし、これにエチレン以外の不飽和化合物を共重合して得たものが挙げられる。ここで、エチレン以外の不飽和化合物としては、炭素数3以上のα-オレフィン、スチレン、ジエン、ビニルエステル、脂肪族不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体などがあげられるが、結晶性が高くなる交互共重合体がバリア性の面で好ましい。

【0056】交互共重合体のなかでは、一酸化炭素あるいはエチレン以外の第3成分による共重合が施されている方が、融点が低下するので、熔融安定性の観点から好ましい。共重合される単量体のうち好適なものとしてα-オレフィンがあげられ、プロピレン、ブテン-1、イ

ソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1などがあげられるが、なかでも炭素数3~8個のα-オレフィンが好ましく、特にプロピレンが好適である。これらα-オレフィンの共重合量はポリケトンに対して0.5~7重量%であることが、適当な結晶性と熔融安定性を確保できる観点から好ましい。

【0057】また、共重合されるジエンとしては炭素数4~12個のものが好ましく、ブタジエン、イソプレ

10    ン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどがあげられる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、などがあげられる。脂肪族不飽和カルボン酸、その塩およびそのエステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル(これらのエステルとしてはメチルエステル、エチルエステルなどのアルキルエステルなど)、アクリル酸塩、マレイン酸塩、イタコン酸塩(これらの塩としては1価または2価の金属塩など)があげられる。これらの共重合単量体は一種のみでなく、二種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0058】ポリケトンの製造方法としては、公知の方法、例えば、米国特許第2,495,286号および特開昭53-128690号、特開昭59-197427号、特開昭61-91226号、特開昭62-232434号、特開昭62-53332号、特開昭63-3025号、特開昭63-105031号、特開昭63-154737号、特開平1-149829号、特開平1-201333号、特開平2-67319号などに記載されている方法があげられるが、特にそれに制限されるものではない。

【0059】本発明に用いるポリケトンの好適なメルトフローレート(MFR)は、0.01~50g/10分(230℃、2160g荷重下)、最適には0.1~10g/10分である。MFRが前記範囲にある場合、樹脂の流動性は優れ、さらに成形加工性も優れたものとなる。

【0060】これらの樹脂の中でも、本発明に用いられるバリア性樹脂(A)としてはガソリンバリア性の観点から、ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアミドが好適であり、EVOHが特に好適である。

【0061】また本発明において内層および/または外層として用いられる熱可塑性樹脂(B)としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン-α-オレフィン共重合体(炭素数



4~20の $\alpha$ -オレフィン)、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独またはその共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどが挙げられる。上記の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレンが好ましく用いられる。

【0062】中でも、本発明に用いられる熱可塑性樹脂(B)として密度0.93以上のポリエチレンを用いることが好ましい。密度0.93以上のポリエチレンは通常市販品の中から適宜選択して使用することができるが、中でも剛性、耐衝撃性、成形性、耐ロードダウン性、耐ガソリン性等の観点から、かかる密度0.93以上のポリエチレンの密度は0.95~0.98g/cm<sup>3</sup>であることがより好ましく、さらに好ましくは0.96~0.98g/cm<sup>3</sup>である。また、密度0.93以上のポリエチレンのメルトフローレート(MFR)が0.01~0.5g/10分(190℃、2160g荷重下)であることが好ましく、さらに好ましくは0.01~0.1g/10分(190℃、2160g荷重下)である。

【0063】また、本発明の燃料容器は、バリア性樹脂(A)からなる層に対して熱可塑性樹脂(B)からなる内層および/または外層を、接着性樹脂層を介して積層してなることが好適である。かかる接着性樹脂層としては、カルボン酸変性ポリオレフィンが好適なものとして用いられる。

【0064】本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン、特に $\alpha$ -オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる共重合体のことをいい、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンおよびポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在しているものも含まれる。カルボン酸変性ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、ポリエチレン(例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)など)、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の各種ポリオレフィンが挙げられるが、このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニルの含有量5~55重量%)、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体(アクリル酸エチルエステルの含有量8~35重量%)が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適である。

【0065】不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メ

タアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは0.5~20モル%、より好ましくは2~15モル%、さらに好ましくは3~12モル%である。不飽和カルボン酸無水物としては無水イタコン酸、無水マレイン酸等が例示され、特に無水マレイン酸が好適である。不飽和カルボン酸無水物の含有量としては、好ましくは0.0001~5モル%、より好ましくは0.0005~3モル%、更に好ましくは0.001~1モル%である。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

【0066】カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などの遷移金属が例示される。カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における中和度は、100%以下、特に90%以下、さらに70%以下の範囲が望ましい。中和度の下限値については、通常5%以上、特に10%以上、さらには30%以上が望ましい。

【0067】本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンのメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)は、好ましくは0.01~50g/10分、より好ましくは0.05~30g/10分、さらに好ましくは0.1~10g/10分である。これらのカルボン酸変性ポリオレフィンは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0068】本発明で用いられるバリア材(C)とは、バリア性樹脂(A)と同様に燃料容器に充填された燃料に対し、バリア性を示すものを指す。好適には、本発明に用いられるバリア材(C)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)が熱可塑性樹脂(B)のガソリン透過量(40℃-65%RHで測定した値)の0.1倍以下である。バリア材(C)のガソリン透過量の上限はより好適には熱可塑性樹脂(B)のガソリン透過量の0.05倍以下、さらに好適には0.01倍以下である。

【0069】バリア材(C)のガソリン透過量が熱可塑性樹脂(B)のガソリン透過量の0.1倍を越えるとバリア材としての能力が不十分になる虞があり、ピンチオフ部および胴部開口部からの燃料の透過量の低減効果が

不満足になる虞がある。

【0070】また、本発明に用いられるバリア材(C)のガソリン透過量が $400\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることも好ましい。ガソリン透過量が $400\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)を超える場合は、バリア材としての能力が不十分になる虞があり、ピンチオフ部および胴部開口部からの燃料の透過量の低減効果が不満足になる虞がある。バリア材(C)のガソリン透過量は $100\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることがより好ましく、 $50\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることがさらに好ましく、 $10\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることが特に好ましく、 $1\text{ g} \cdot 20\mu/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  ( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値)以下であることが最適である。

【0071】また、本発明に用いられるバリア材(C)として、金属箔、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることも好適である。これらの中でも、取り扱いの観点から金属箔を用いることが好ましく、特にアルミテープのように、燃料タンク本体と接着性を有する基材に金属箔を積層する態様が好適である。金属箔としては特に限定されず、金属の蒸着膜、金属酸化物の蒸着膜も含まれるが、入手の容易性や取り扱いなどの観点から、アルミ箔が好適である。

【0072】また、バリア材(C)が熱可塑性樹脂である場合は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、機械強度、成形性などの向上のために、他の熱可塑性樹脂を適量配合することは任意である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど)、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。

【0073】本発明の燃料容器は、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器である。また、本発明の燃料容器はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有する容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材(C)で被覆してなる燃料容器である。バリア材(C)による燃料容器のピンチオフ部の切断面および／

または燃料容器本体の胴部に設けられた開口部の切断面の被覆方法は特に限定されない。燃料容器本体と接着性を有するバリア材(C)を切断面に塗布した後に固化あるいは乾燥させる方法；燃料容器本体とバリア材(C)の双方に接着性を有する接着剤を切断面に塗布した後、バリア材(C)で切断面を被覆する方法；バリア材(C)と接着剤からなる積層体(例えばアルミテープなど)を用いて切断面を被覆する方法、バリア材(C)からなる成形物を切断面と熱融着により接合、あるいは接着剤を介して接合して切断面を被覆する方法などが挙げられる。なお、バリア材(C)からなる成形物は特に限定されないが、フィルムまたはシート、あるいは燃料容器用付属部品などが好適なものとして例示される。

【0074】これらの被覆方法の中でも、作業の容易性の観点から、バリア材(C)を予め燃料タンク本体と接着性を有する基材に被覆し、かかる積層体(例えばアルミテープなど)を用いて切断面を被覆する方法、あるいはバリア材(C)からなる成形物を切断面と熱融着により接合、あるいは接着剤を介して接合して切断面を被覆する方法が好適である。

【0075】また、該切断面をバリア材(C)からなる成形物、特に好適には燃料容器用付属部品で被覆する場合において、開口部の周囲の外表面をくり抜き、得られた凹部に成形物を熱融着させる態様も好適である(図4参照)。バリア材(C)からなる成形物としては、バリア材(C)からなる単層成形品を用いても良いし、バリア材(C)からなる層を少なくとも一層有する多層成形品を用いても良い。かかる実施態様にて切断面を被覆する場合、図5に示すような実施態様による切断面の被覆方法と比較して、熱融着を行う際の作業性の観点から特に好適である。

【0076】当該凹部の深さは任意であるが、容器胴部平均全層厚み(T2)の0.1~0.8倍であることが好ましい。当該凹部の深さの下限は容器胴部平均全層厚み(T2)の0.2倍以上であることがより好ましく、0.3倍以上であることがさらに好ましい。また、凹部の深さの上限は容器胴部平均全層厚み(T2)の0.75倍以下であることが好ましく、0.7倍以下であることがさらに好ましい。凹部の深さが容器胴部平均全層厚み(T2)の0.1倍に満たない場合は、ガソリンバリア性の改善効果が不満足になる虞がある。また、凹部の深さが容器胴部平均全層厚み(T2)の0.8倍を超える場合は、かかる凹部の周辺の燃料容器本体の機械強度が不満足になる虞がある。

【0077】また、凹部の深さがバリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在している層の合計厚み(T1)の0.2倍以上1倍未満であることが、当該凹部を設けられた、容器胴部の開口部周辺の機械強度の観点から好ましい。凹部の深さの下限は(T1)の0.3倍以上であることがより好ましく、0.5倍以上であること

がさらに好ましい。凹部の深さが(T1)の0.2倍に満たない場合は、ガソリンバリア性の改善効果が不十分なものとなる虞がある。バリア材(C)からなる成形物との熱融着性を得る観点からは、凹部の深さの上限は(T1)の0.999倍以下であることがより好ましく、0.995倍以下であることがさらに好ましく、特に熱融着性を重視する場合は0.99倍以下であることが好ましい。

【0078】ガソリンバリア性を特に重視する場合は、凹部の深さは(T1)以上であることが好ましい。かかる実施態様においては、バリア性樹脂(A)より外側に存在する層からの燃料の透過経路をバリア材(C)で隙間無く塞ぐことが出来ることから、極めて優れたガソリンバリア性が得られる。しかしながら、凹部の深さを(T1)と等しくした場合はバリア性樹脂(A)が露出するため、バリア材(C)からなる成形物を熱融着して当該凹部の切断面を被覆する際に、熱融着性が不足する虞がある。また、凹部の深さが(T1)を超える場合は、該凹部周辺の機械強度が不十分になる虞がある。

【0079】バリア材(C)を用いて本発明の燃料容器のピンチオフ部を被覆する場合は、ピンチオフ部の全体を被覆しても良く、一部を被覆しても良いが、本発明の効果を効率的に得る観点からは、ピンチオフ部の切断面全体を被覆することが好ましい。少なくとも、対向するバリア性樹脂(A)層間に存在する層の切断面をバリア材(C)で被覆してなることがガソリンバリア性を充分に得る観点から好ましい(図2参照)。ピンチオフ部全体の中でも、少なくともかかる部分を完全に被覆することにより、効果的にピンチオフ部からの燃料透過を抑制できる。

【0080】同様に、バリア材(C)を用いて本発明の燃料容器の胴部に設けられた開口部の切断面を被覆する場合は、該切断面の全体を被覆しても良く、一部を被覆しても良いが、ガソリンバリア性を充分に得る観点からは、該切断面の内、少なくともバリア性樹脂(A)からなる層より外側に存在する層の切断面をバリア材(C)で被覆してなることが好ましい(図3参照)。切断面全体の中でも、少なくともかかる部分を完全に被覆することにより、燃料容器の胴部に設けられた開口部からの燃料透過を効果的に抑制できる。

【0081】本発明の燃料容器は、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面に溝が設けられ、かつ当該溝の内面がバリア材(C)で被覆されてなることを特徴とする燃料容器である。また、本発明の燃料容器はバリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器において、開口部の周囲の外表面

面に溝が設けられ、かつ当該溝がバリア材(C)で充填されてなることを特徴とする燃料容器である。これらの、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる外層を有し、容器胴部に開口部が設けられている燃料容器の、開口部の周囲の外表面に設けられた溝の内面をバリア材(C)で被覆する方法、および溝をバリア材(C)で充填する方法も特に限定されない。溝の内面をバリア材(C)で被覆する方法としては、燃料容器本体とバリア材(C)の双方に接着性を有する接着剤を切断面に塗布した後、バリア材(C)で溝の内面を被覆する方法；バリア材(C)と接着剤からなる積層体(例えばアルミテープなど)を用いて溝の内面を被覆する方法；燃料容器本体と接着性を有するバリア材(C)を溝の内面に塗布した後固化あるいは乾燥させる方法；などが挙げられる。

【0082】溝をバリア材(C)で充填する方法としては、燃料容器本体と接着性を有するバリア材(C)を溝に充填し、固化あるいは乾燥させる方法が好適である。この場合、バリア材(C)は疑似接着で接合されていても本発明の効果であるガソリンバリア性を発揮できるが、機械強度等の観点から燃料タンク本体は強固に接着していることが好ましい。燃料容器本体と接着性を有するバリア材(C)を溝に充填し、固化あるいは乾燥させる方法を用いた場合は、開口部にバリア材(C')からなる燃料容器用付属部品を装着することがガソリンバリア性を充分に得る観点から特に好適である(図6参照)。バリア材(C')からなる燃料容器用付属部品としては、バリア材(C')からなる単層成形品を用いても良いし、バリア材(C')からなる層を少なくとも一層有する多層成形品を用いても良い。

【0083】また、溝をバリア材(C)で充填する方法として、バリア材(C)からなる成形物、特に好適には燃料容器用付属部品を当該溝に熱融着する方法も好適である。

【0084】前述に示したような溝を設け、かかる溝の内面を被覆する場合、あるいは溝をバリア材(C)で充填する場合は、開口部の切断面を直接バリア材(C)で被覆する実施態様と比較して、バリア材(C)と燃料の直接接触を避けられる点から好適である。バリア材(C)は容器内の燃料に対してバリア性を示すために、直接接触による劣化は起こりにくいが、燃料の流路面に存在することで、長期間の使用時にバリア材(C)が物理的な力により剥離しやすくなる虞がある。

【0085】また、バリア材(C)からなる燃料用付属部品を熱融着させることにより当該溝を充填する方法は、開口部の切断面にバリア材(C)からなる燃料用付属部品を熱融着させる実施態様(図5参照)よりも、熱融着を行いやすい観点から好適である。

【0086】また、開口部の周囲の外表面に設けられた溝が、途切れなく開口部を囲んでいることが、燃料の透

過経路を塞ぎ、効果的にガソリンバリア性を向上させられる観点から好適である。溝が途切れなく開口部を囲んでいる場合、溝に囲まれた部分の面積が、開口部の面積の1.1倍～5.0倍であることが好ましい。溝を作成する際の加工性の観点から、溝に囲まれた部分の面積の上限は、開口部の面積の30倍以下であることがより好ましく、10倍以下であることがさらに好ましく、5倍以下であることが特に好ましい。さらに、溝の形状は円形であることが、途切れなく開口部を囲む溝を作成することが容易な点から好ましい。

【0087】かかる溝の深さは容器胴部平均全層厚み(T2)の0.1～0.8倍であることが好ましい。溝の深さの下限は容器胴部平均全層厚み(T2)の0.2倍以上であることが好ましく、0.3倍以上であることがさらに好ましい。また、溝の深さの上限は容器胴部平均全層厚み(T2)の0.75倍以下であることが好ましく、0.7倍以下であることがさらに好ましい。溝の深さが容器胴部平均全層厚み(T2)の0.1倍に満たない場合は、ガソリンバリア性の改善効果が不満足になる虞がある。また、溝の深さが容器胴部平均全層厚み(T2)の0.8倍を超える場合は、かかる溝の周辺の燃料容器本体の機械強度が不満足になる虞がある。

【0088】また、溝の深さがバリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在している層の合計厚み(T1)の0.2倍以上1倍未満であることが、当該溝を設けられた、容器胴部の開口部周辺の機械強度の観点から好ましい。溝の深さの下限は(T1)の0.3倍以上であることがより好ましく、0.5倍以上であることがさらに好ましい。溝の深さが(T1)の0.2倍に満たない場合は、ガソリンバリア性の改善効果が不十分なものとなる虞がある。バリア材(C)からなる成形物との熱融着性を得る観点からは、溝の深さの上限は(T1)の0.999倍以下であることがより好ましく、0.995倍以下であることがさらに好ましく、特に熱融着性を重視する場合は0.99倍以下であることが好ましい。

【0089】ガソリンバリア性を特に重視する場合は、溝の深さは(T1)以上であることが好ましい。かかる実施態様においては、バリア性樹脂(A)より外側に存在する層からの燃料の透過経路をバリア材(C)で隙間無く塞ぐことが出来ることから、極めて優れたガソリンバリア性が得られる。しかしながら、溝の深さを(T1)と等しくした場合はバリア性樹脂(A)が露出するため、バリア材(C)からなる成形物を熱融着して当該凹部の切断面を被覆する際において、熱融着性が不足する虞がある。また、溝の深さが(T1)を超える場合は、当該開口部周辺の機械強度が不十分になる虞がある。なお、バリア性樹脂(A)層は二層以上用いてもよく、かかる構成の際は、二層以上存在するバリア性樹脂(A)層の中の、最も外層側に位置するバリア性樹脂(A)層よりも外側に存在する層の合計厚みを(T1)

とみなす。

【0090】本発明の燃料容器本体の層構成に関しては、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、バリア性樹脂(A)をA、(A)以外の熱可塑性樹脂(B)をB、接着性樹脂をTieとした場合、(内)B/A/B(外)、(内)B/Tie/A(外)、(内)B/Tie/A/Tie/B(外)、(内)B/Tie/A/Tie/A/Tie/B(外)、などが代表的なものとして挙げられる。バリア性樹脂(A)、(A)以外の熱可塑性樹脂(B)および接着性樹脂をそれぞれ複数の層で用いる場合は、同じ樹脂を用いても良いし、異なる樹脂を用いても良い。

【0091】なかでも、本発明の燃料容器を燃料タンクとして用いる場合は、剛性、耐衝撃性、成形性、耐ドローダウン性、耐ガソリン性等の観点から、(内)B/Tie/A/Tie/B(外)の層構成を採用することが特に好ましい。

【0092】本発明の燃料容器の各層の厚みは特に限定されないが、燃料容器のガソリンバリア性、機械強度およびコストメリット等を考慮した場合、バリア性樹脂(A)層の厚みが、全層厚みの0.1～20%であることが好ましい。バリア性樹脂(A)層の厚みの下限はより好適には全層厚みに対して0.5%以上であり、さらに好適には1%以上である。また、バリア性樹脂(A)層の厚みの上限はより好適には全層厚みに対して15%以下であり、さらに好適には10%以下である。バリア性樹脂(A)層の厚みが全層厚みの0.1%に満たない場合は容器のガソリンバリア性が不十分になる虞があり、20%を超える場合は、コスト的に割高になる他、機械強度が不満足なものとなる虞がある。なお、バリア性樹脂(A)層が複数層存在する場合は、各バリア性樹脂(A)層の合計厚みをバリア性樹脂(A)層の厚みとする。

【0093】容器の胴部に設けられた開口部の切断面からの燃料透過量を抑制する観点からは、容器胴部において、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在する層の合計厚み(T1)と全層厚み(T2)との比(T1/T2)が45/100以下であることが好ましい。容器内の燃料は、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側の層を通過して外部に透過するため(図1参照)、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在する層の合計厚み(T1)を小さくすることにより、相対的に燃料容器からの燃料の透過量を小さくすることが可能である。

【0094】容器胴部において、バリア性樹脂(A)からなる層よりも外側に存在する層の合計厚み(T1)と全層厚み(T2)との比(T1/T2)の上限は45/100以下であることが好ましく、より好ましくは40/100以下であり、さらに好ましくは35/100以下であり、特に好ましくは30/100以下である。

【0095】上記の比(T1/T2)の下限は特に限定されず、バリア性樹脂(A)が最外層とであっても良い。しかしながら、バリア性樹脂(A)を最外層とする燃料容器は、機械強度および燃料容器用付属部品との熱融着性などの観点から、好ましくない場合がある。このため、本発明の燃料容器は、バリア性樹脂(A)からなる中間層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内外層を有することが好適であり、上記の比(T1/T2)の下限は1/100以上であることが好適であり、5/100以上であることが更に好適である。なお、バリア性樹脂(A)層は二層以上用いてもよく、かかる構成の際は、二層以上存在するバリア性樹脂(A)層の中の、最も外層側に位置するバリア性樹脂(A)層よりも外側に存在する層の合計厚みを(T1)とみなす。

【0096】また、燃料透過を抑制する観点からは外層側の熱可塑性樹脂(B)にバリア性樹脂(A)をブレンドすることも好適である。かかる構成を採用することにより、ある程度の機械強度と燃料容器用付属部品との熱融着を有し、ガソリンバリア性がさらに向上した燃料容器を得ることができる。外層側の熱可塑性樹脂(B)は単層であっても良く、複層構成であっても良いが、複層構成である場合は上記のバリア性樹脂(A)をブレンドしたブレンド層を最外層とすることがガソリンバリア性の観点から好ましい。

【0097】燃料容器を成形する際には、通常、バリの発生が不可避である。かかるバリや、成形時の不合格品を再溶融し、回収層として用いることによって、該容器作成時の使用樹脂のロスを低減し、リサイクル性を向上させることが可能である。

【0098】回収層は一般に熱可塑性樹脂、バリア層(および実施態様によっては接着性樹脂層)からなる多層構造体を再溶融後成形してなり、熱可塑性樹脂(B)層の代わりとして用いることも可能であるが、熱可塑性樹脂(B)層と積層して用いることが好ましい。一般的には、単一の熱可塑性樹脂からなる層よりも回収層の方が機械強度が弱くなることが多い。該容器が外部から衝撃を受けた場合には、衝撃に対する応力が容器内層側で働き、容器にひずみを生じさせ、場合によっては破損が起こることから、強度的に弱い回収層はバリア層よりも外層側に配置することが好適である。しかしながらバリの発生が多い時など、多量の樹脂をリサイクル必要がある場合は、バリア層の両側に回収層を配置することが好適である。

【0099】また、本発明の燃料容器は、胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されてなることが好ましい。本発明における燃料容器用付属部品としては、具体的には、燃料タンク用コネクター、燃料タンク用キャップ、燃料タンク用バルブなどが挙げられるが、これに限定されない。

【0100】本発明の効果を充分に発揮するためには、

かかる燃料容器用付属部品にバリア性が付与されていることが好ましく、金属製の燃料容器用付属品や、バリア性を有する樹脂組成物からなる燃料容器用付属部品(特願平11-172151号、特願平11-172152号)などを用いることが好適である。

【0101】本発明の特に好適な実施態様は、バリア性樹脂(A)からなる層と(A)以外の熱可塑性樹脂(B)からなる内外層を有する燃料容器において、ピンチオフ部をバリア材(C)で被覆してなる共押出ブロー成形燃料容器の胴部に設けられた開口部の切断面をバリア材(C)で被覆してなる燃料容器であり、かかる燃料容器にバリア性が付与された燃料容器用付属部品が装着されてなることがさらに好ましい。

【0102】以上のようにして得られた燃料容器は、燃料バリア性に極めて優れているため、燃料、特に含酸素ガソリンのバリア性が求められる燃料用パイプまたはタンクとして、例えば自動車用ガソリンタンク、石油ストープ等の燃料用タンクとして有用である。

【0103】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これにより何ら限定されるものでない。なお、各実施例における樹脂の燃料透過量およびタンクの燃料透過量は以下のようにして測定した。

【0104】＜使用樹脂の燃料透過量の測定＞

・バリア性樹脂(A)の燃料透過量の測定

(1) 高密度ポリエチレン(HDPE)としてPaxon製BA-055(密度0.970、190℃-2160gにおけるMFR=0.03g/10分)を、接着性樹脂(Tie)として三井化学製ADMER GT-6A(190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/10分)を用い、高密度ポリエチレン、バリア性樹脂(A)、接着性樹脂を別々の押出機に仕込み、高密度ポリエチレン/接着性樹脂/バリア性樹脂(A)/接着性樹脂/高密度ポリエチレン(膜厚50μm/5μm/10μm/5μm/50μm)の構成を有する全層厚み120μmの共押出シートを成形装置により得た。押出成形は高密度ポリエチレンが直径65mm、L/D=24の一軸スクリーを備えた押出機を170~210℃の温度とし、接着性樹脂は直径40mm、L/D=22mmの一軸スクリーを備えた押出機を160~210℃の温度とし、バリア性樹脂(A)は直径40mm、L/D=22の一軸スクリーを備えた押出機を170~210℃の温度とし、フィードブロック型ダイ(幅600mm)を210℃で運転し、共押出シート(a1)を得た。

(2) 該共押出シート(a1)の片面をアルミテープ(エフビー化工株式会社製、商品名アルミシール：ガソリンバリア性=0g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を用いて被覆した。

(3) 該共押出シート(a1)およびアルミテープで被

覆した共押出シート(b1)をそれぞれ210mm×300mmの大きさにカットした。

(4) カットしたそれぞれのシートを中央で折り曲げ、二辺を、富士インパルス製ヒートシーラーT-230を使用し、ダイヤル6にてシール幅10mmになるようにヒートシールし、パウチを作製した。

(5) それぞれのパウチにモデルガソリンとしてRef. C (トルエン/イソオクタン=1/1) をシールされていない辺より200ml充填し、投入辺を上述した方法と同様にシール幅10mmとなるようにヒートシールした。該燃料投入パウチを防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)に放置し、7日置きに3ヶ月間パウチの重量を測定した。かかる試験を、アルミ箔なしの共押出パウチ(a2)およびアルミテープで被覆した共押出パウチ(b2)それぞれ5個のパウチについて行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きから燃料透過量を算出した。

【0105】アルミテープなしの共押出パウチ(a2)の燃料透過量はパウチ表面とヒートシール部の双方からの燃料透過量の和を示し、アルミテープで被覆した共押出パウチ(b2)の燃料透過量はヒートシール部分からの燃料透過量を示す。

【0106】{(a2)からの透過量} - {(b2)からの透過量} をバリア性樹脂(A)の燃料透過量とし、バリア性樹脂(A)層20μmあたりの透過量に厚み換算をしてバリア性樹脂(A)の燃料透過量(g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を求めた。

【0107】・熱可塑性樹脂(B)のガソリンバリア性の測定

(1) 東洋精機製ラボプラストミル(直径20mm、L/D=22)を使用し、300mm幅のコートハンガーダイを用い、熱可塑性樹脂(B)の融点+20℃にて押し出し、100μmシートを作製し、該シートを210mm×300mmの大きさにカットした。

(2) カットしたシートを中央で折り曲げ、二辺を、富士インパルス製ヒートシーラーT-230を使用し、ダイヤル6にてシール幅10mmになるようにヒートシールし、パウチを作製した。

(3) 該パウチにモデルガソリンとしてRef. C (トルエン/イソオクタン=1/1) をシールされていない辺より200ml充填し、投入辺を上述した方法と同様にシール幅10mmとなるようにヒートシールした。

(4) 該燃料投入パウチを防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)に放置し、6時間置きに3日間パウチの重量を測定した。かかる試験を5個のパウチについて行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きから該パウチの燃料透過量を求め、厚み換算により熱可塑性樹脂(B)の燃料透過量(g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を

算出した。

【0108】・バリア材(C)のガソリンバリア性の測定(熱可塑性樹脂の場合)

バリア性樹脂(A)と同様の方法を用いて、ガソリンバリア性を測定した。

【0109】・バリア材(C)のガソリンバリア性の測定(ペースト状、液状の場合の場合)

(1) 東洋精機製ラボプラストミル(直径20mm、L/D=22)を使用し、300mm幅のコートハンガーダイを用い、上記の高密度ポリエチレン(HDPE)としてPaxon製BA-055の融点+20℃にて押し出し、100μmシートを作製し、該シートを210mm×300mmの大きさにカットした。該シートにバリア材(C)のペーストを塗布し、メイヤーバーにて塗布量5g/m<sup>2</sup>となるようにバリア材(C)を塗布した。

(2) その後もう一枚の高密度ポリエチレンの100μmシートをラミネートし、2種3層の多層シートを作製した。

(3) 該多層シートの片面アルミテープ(エフビー化工株式会社製、商品名アルミシール: ガソリンバリア性=0g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を用いて被覆した。以下はバリア性樹脂(A)と同様にして、バリア材(C)の燃料透過量を求めた。

【0110】・バリア材(C)が金属箔の場合  
ガソリンバリア性は0g・20μm/m<sup>2</sup>・dayとみなした。

【0111】<タンク燃料透過量>成形した500mlタンクに、モデルガソリンとしてRef. C (トルエン/イソオクタン=1/1) をブロー吹き込みのための開口部から400ml充填し、該開口部をアルミテープ(エフビー化工株式会社製、商品名アルミシール: ガソリンバリア性=0g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を用いて封止した。その後40℃-65%RHに放置し、3ヶ月間保存した。かかる試験を5個の500mlタンクについて行い、放置前と放置後の該タンクの重量変化の平均値からタンクの透過量を求めた。

【0112】実施例1

高密度ポリエチレン(HDPE)としてPaxon製BA-055(密度0.970、190℃-2160gにおけるMFR=0.03g/10分、ガソリンバリア性=4000g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を、接着性樹脂(Tie)として三井化学製ADMER GT-6A(190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/10分)を、バリア性樹脂(A)としてエチレン含量32mol%、ケン化度99.5mol%、190℃-2160gにおけるMFR=1.3g/10分のエチレン-ビニルアルコール共重合体(ガソリンバリア性=0.003g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を用い、鈴木製工所製ブロー成形機TB-ST-6Pにて210℃で(内側)HDPE/Tie/Barrier/Tie/HD



PE (外側) 3種5層バリソンを押し出し、15℃の金型内でブローし、20秒冷却して全層厚み1000 $\mu$ m (内側) HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (外側)=460/20/30/20/470 $\mu$ m) の500mlタンクを成形した。該タンクの底面直径は100mm、高さは400mm、ピンチオフ長さは100mm、幅5mm、高さ1mmであった。該タンクのピンチオフ部の切断面をアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール: ガソリンバリア性=0g・20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>・day) を用いて被覆した。この時の該タンクのカソリン透過量は0.02 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0113】実施例2

実施例1と同様に500mlタンクを作製し胴部に直径50mmの開口部をあげた。タンク胴部の開口部の切断面をアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール) で被覆した後、その開口部に直径70mmのポリエチレン40 $\mu$ m/アルミ箔12 $\mu$ m/ポリエチレン40 $\mu$ m構成のフィルムを外層から開口部を覆うようにシール幅10mmで170℃のアイロンで熱ラミネートした。さらに、実施例1と同様に該タンクのピンチオフ部の切断面もアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール) を用いて被覆した後、該タンクのカソリン透過量を測定した。この時の該タンクのカソリン透過量は0.02 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0114】実施例3

タンク胴部にあげた直径50mmの開口部の切断面をアルミテープを用いて被覆しないこと以外は実施例2と同様にし、該タンクのカソリン透過量を測定した。この時のタンクからの透過量は0.05 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0115】実施例4

高密度ポリエチレン (HDPE) としてPaxon製BA-055 (密度0.970、190℃-2160gにおけるMFR=0.03g/10分) を、接着性樹脂 (Tie) として三井化学製ADMER GT-6A (190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/

\*10分) を、バリア性樹脂 (A) としてエチレン含量32mol%、ケン化度99.5mol%、190℃-2160gにおけるMFR=1.3g/10分のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (ガソリンバリア性=0.003g・20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>・day) を用い、鈴木製工所製ブロー成形機TB-ST-6Pにて210℃で (内側) HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (外側) 3種5層バリソンを押し出し、15℃の金型内でブローし、20秒冷却して全層厚み1000 $\mu$ m ( (内側) HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (外側)=800/20/30/20/130 $\mu$ m) の500mlタンクを成形した。このとき、層よりも外側に存在する層の合計厚み (T1) と容器胴部の全層厚み (T2) との比 (T1/T2) は15/100であった。また該タンクの胴部に直径50mmの開口部をあげた後、実施例2と同様に直径70mmのポリエチレン40 $\mu$ m/アルミ箔12 $\mu$ m/ポリエチレン40 $\mu$ m構成のフィルムを外層から開口部を覆うようにシール幅10mmで170℃のアイロンで熱ラミネートした。さらに、該タンクのピンチオフ部の切断面をアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール) を用いて被覆し、該タンクのカソリン透過量を測定した。この時の該タンクのカソリン透過量は0.03 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0116】比較例1

ピンチオフ部の切断面をアルミテープで被覆しないこと以外は実施例1と同様にし、タンクのカソリン透過量を測定した。この時のカソリン透過量は0.04 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0117】比較例2

タンク胴部の開口部断面およびピンチオフ部の切断面をアルミテープで被覆しないこと以外は実施例2と同様にし、タンクのカソリン透過量を測定した。該タンクのカソリン透過量は0.07 (g/3ヶ月) であった。

#### 【0118】

#### 【表1】

	ピンチオフ部 *1	開口部 切断面*1	T1/T2	燃料透過量 (g/3ヶ月)
実施例1	○	—	49/100	0.02
実施例2	○	○	49/100	0.02
実施例3	○	×	49/100	0.05
実施例4	○	×	15/100	0.03
比較例1	×	—	49/100	0.04
比較例2	×	×	49/100	0.07

\*1 ○: アルミテープで切断面を被覆

×: アルミテープで切断面を被覆せず

【0119】容器胴部に開口部を有さず、ピンチオフ部の切断面をアルミテープで被覆した実施例1では、燃料容器は優れたガソリンバリア性を示した。対して、ピンチオフ部の切断面を何ら被覆しなかった比較例1では、※50

※燃料透過量は0.04 (g/3ヶ月) と実施例1に比べて倍増していた。

【0120】また、容器胴部に開口部を有し、バリア性樹脂 (A) からなる層よりも外側に存在する層の合計厚

み(T1)と全層厚み(T2)との比(T1/T2)が15/100である実施例4では、バリア層が外層側に配置されることによりタンク全体からの燃料透過量が増加することが予想されたが、特に容器の胴部に設けられた開口部の切断面からの燃料の透過を効果的に低減可能であったため、(T1/T2)が49/100である実施例3よりも、タンク全体として優れたガソリンバリア性を示した。

【0121】ピンチオフ部の切断面および容器の胴部に設けられた開口部の切断面のいずれをも被覆した実施例2では特に優れたガソリンバリア性を発揮した。

【0122】これに対し、ピンチオフ部および容器の胴部に設けられた開口部の切断面のいずれもアルミテープで被覆していない比較例2では、その両方をアルミテープを用いて被覆した実施例2と比べて、3倍以上の燃料の透過が見られた。

#### 【0123】実施例5

高密度ポリエチレン(HDPE: 三井化学製HZ8200B)を内外層とし、更に接着性樹脂(無水マレイン酸変性LDPE、三井化学製アドマーGT5A)を用い、3種5層のダイレクトブロー成形機にて容量35リットル、表面積0.85m<sup>2</sup>のEVOH系多層タンクを作製した。本タンクの層構成は、(外)HDPE/接着性樹脂/EVOH(A-1)/接着性樹脂/HDPE(内)=2500/100/150/100/2500(μm)であった。

【0124】エチレン含量32mol%、ケン化度99.5%、190℃-2160gにおけるMFR=1.6g/10分のEVOH30重量部、エチレン含量89mol%、ケン化度97%、190℃-2160gにおけるMFR=5g/10分のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物15重量部、および190℃-2160gにおけるMFR=0.3g/10分の密度0.952のポリエチレン55重量部からなる樹脂組成物であるバリア材(C-1)を以下の方法で得た。即ち、EVOHとエチレン含量89mol%、ケン化度97mol%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および密度0.952のポリエチレンを二軸スクリュタイプのパント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押出しペレット化を行い樹脂組成物のペレットを得た。バリア材(C-1)のガソリンバリア性は、45g・20μm/m<sup>2</sup>・dayであった。

【0125】バリア材(C-1)を射出成形機に仕込み、直径110mm、厚み4mm、射出片の端部10mm幅分のみ厚みを6mmとするような形状の射出成形品(図7参照)を作成した。

【0126】上記作成した多層タンクの胴部に直径70mmの円形の2個の開口部を設け、それぞれの該開口部と同心円状に外径110mm、内径100mm、深さ2mmの溝を設けた。かかる溝部分と、上記作成した射出

成形品の双方を250℃の鉄板で40秒融解させた後に圧着して、射出成形品を2個、熱融着により装着した多層タンクを得た(図8参照)。該多層タンクを用いて、以下の方法でガソリンバリア性を評価した。

【0127】<ガソリンバリア性>得られた射出成形品が2個装着された多層タンクに、モデルガソリンとしてRef. C(トルエン/イソオクタン=1/1)をブロー吹き込みのための開口部から25リットル充填し、該開口部をアルミテープ(エフビー化工株式会社製、商品名アルミシール: ガソリンバリア性=0g・20μm/m<sup>2</sup>・day)を用いて封止した。その後、該タンクを防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)に放置し、3ヶ月後の重量減少率(W)を測定した(n=5)。かかる試験を5個の35Lタンクについて行い、放置前と放置後の該タンクの重量変化の平均値からタンクの透過量を求めた。

【0128】また、対照として多層タンクの胴部に設けた切断面をアルミテープで用いて被覆した以外は、上記と同様にして射出成形品を2個装着した多層タンクを作成し、該タンクを防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)に放置し、3ヶ月後の重量減少率(w)を測定した(n=5)。バリア性樹脂(A)層より外側に存在する熱可塑性樹脂(B)層からの燃料透過量は、下式(1)で表される。

$$\text{燃料透過量 (g/3ヶ月)} = W - w \quad (1)$$

本実施例における燃料透過量は0.18(g/3ヶ月)であった。

#### 【0129】実施例6

バリア材(C-1)からなる射出成形品の形状を図9に示すように変更し、かつ開口部の周囲に設けた溝の深さを4mmとする以外は実施例5と同様にして射出成形品を2個装着した多層タンクを作成し(図10参照)、ガソリンバリア性を測定した。本実施例における燃料透過量は0.01(g/3ヶ月)であった。

#### 【0130】実施例7

実施例5と同様に作成した容量35LのEVOH系多層タンクの胴部に直径70mmの円形の2個の開口部を設け、当該開口部と同心円状に、直径110mmかつ深さ2mmの凹部が得られるように、タンク本体をくり抜いた(図11参照)。かかる凹部に、バリア材(C-1)からなる直径110mm、厚さ4mmの円盤状の射出成形品を実施例5と同様にして装着し、射出成形品を2個装着した多層タンクを得た(図12参照)。かかる多層タンクのガソリンバリア性を測定したところ、燃料透過量は0.10(g/3ヶ月)であった。

#### 【0131】比較例3

実施例5と同様に作成した容量35LのEVOH系多層タンクの胴部に直径70mmの円形の2個の開口部を設け、バリア材(C-1)からなる直径110mm、厚さ4mmの円盤状の射出成形品を、開口部と該射出成形品



のそれぞれの中心が重なるようにタンク本体に熱融着して当該開口部を封止した。このようにして得た射出成形品を2個装着した多層タンクの高ソリンバリア性を測定したところ、燃料透過量は0.42(g/3ヶ月)であった。

【0132】本発明の構成を有する実施例5~7の多層タンクは、開口部の切断面からの燃料の透過を効果的に抑制することが可能であり、いずれも優れた高ソリンバリア性を示した。一方、本発明の構成を有さない比較例3では、満足な高ソリンバリア性が得られなかった。

【0133】

【発明の効果】高い高ソリンバリア性を有する燃料容器を提供できる。好適な実施態様では、容器胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品を装着してなる燃料容器においても優れた高ソリンバリア性を発揮することが可能であり、燃料容器用付属部品に高ソリンバリア性が付与されていることがさらに好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 燃料容器の胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されている図である。

【図2】 燃料容器のピンチオフ部の切断面がバリア材(C)で被覆されている図である。

【図3】 燃料容器の胴部の開口部の切断面内、バリア性樹脂(A)からなる層より外側に存在する層の切断面がバリア材(C)で被覆されている図である。

【図4】 燃料容器の胴部の開口部の周囲をくり抜いて設けられた凹部に、バリア材(C)からなる燃料容器用付属部品を装着されて切断面が被覆されている図である。

【図5】 燃料容器の胴部の開口部の切断面がバリア材(C)からなる燃料容器用付属部品で被覆されている図である。

【図6】 燃料容器の胴部の開口部の周囲に設けられた溝がバリア材(C)で充填されている図である。

【図7】 実施例5で作成した射出成形品の形状を示す図である。

【図8】 実施例5で作成された射出成形品が、燃料容器本体の容器胴部の開口部に装着されている図である。

10 【図9】 実施例6で作成した射出成形品の形状を示す図である。

【図10】 実施例6で作成された射出成形品が、燃料容器本体の容器胴部の開口部に装着されている図である。

【図11】 実施例7で示された、開口部と同心円状に凹部が形成された容器胴部の開口部を示す図である。

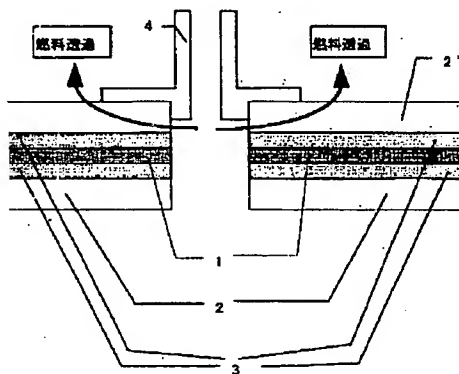
【図12】 実施例7で作成された射出成形品が、燃料容器本体の容器胴部の開口部に装着されている図である。

20 【図13】 比較例3で作成された射出成形品が、燃料容器本体の容器胴部の開口部に装着されている図である。

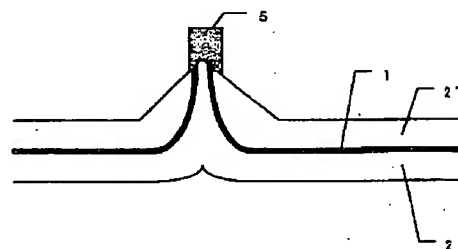
【符号の説明】

- 1 バリア性樹脂(A)層
- 2 熱可塑性樹脂(B)層(内層)
- 2' 熱可塑性樹脂(B)層(外層)
- 3 接着性樹脂(Tie)層
- 4 燃料容器用付属部品
- 5 バリア材(C)

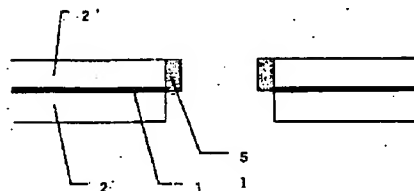
【図1】



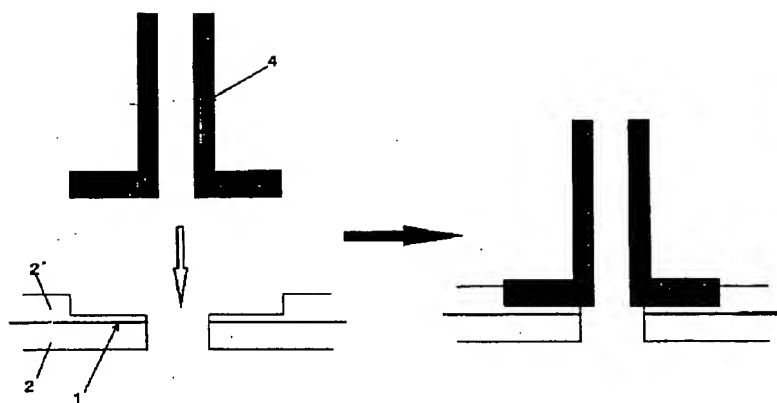
【図2】



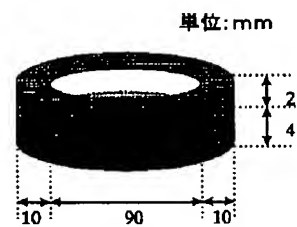
【図3】



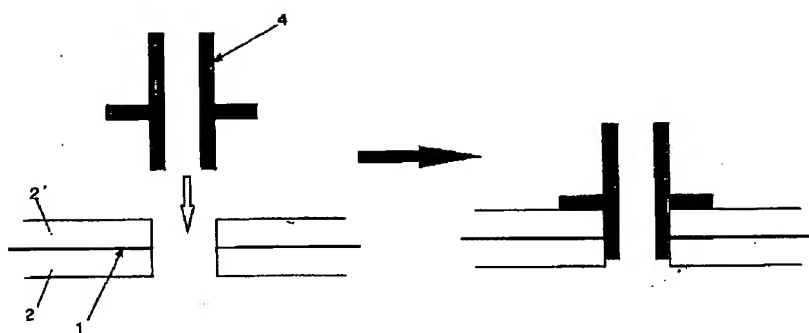
【図4】



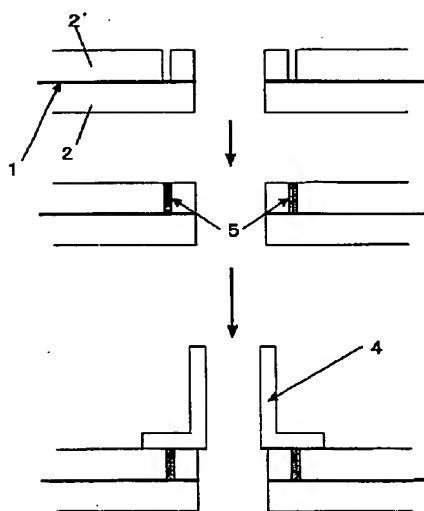
【図7】



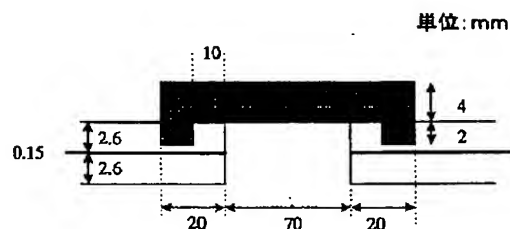
【図5】



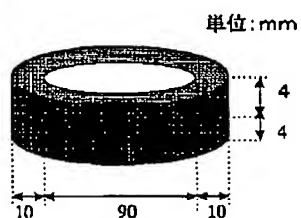
【図6】



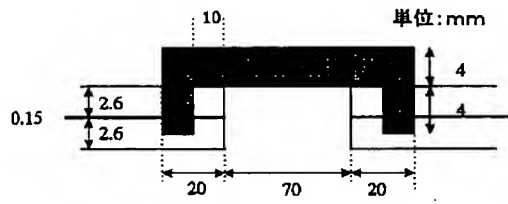
【図8】



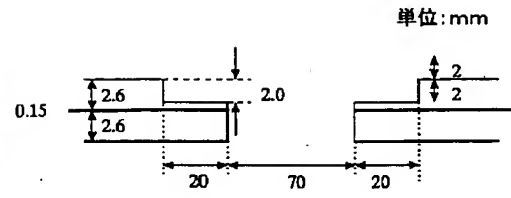
【図9】



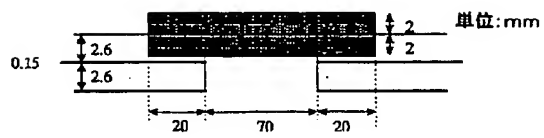
【図10】



【図11】



【図12】



【図13】

